



Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Universidad del Perú. Decana de América

Facultad de Ciencias Físicas

Escuela Académico Profesional de Física

**Estudios de la incorporación de nitrógeno y flúor en
películas delgadas de carbono amorfo hidrogenado (a-
c:H) utilizando la técnica de PECVD**

TESIS

Para optar el Título Profesional de Licenciado en Física

AUTOR

Vicente Agustín ATOCHE ESPINOZA

ASESOR

Walter FLORES VEGA

Lima, Perú

2016



Reconocimiento - No Comercial - Compartir Igual - Sin restricciones adicionales

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Usted puede distribuir, remezclar, retocar, y crear a partir del documento original de modo no comercial, siempre y cuando se dé crédito al autor del documento y se licencien las nuevas creaciones bajo las mismas condiciones. No se permite aplicar términos legales o medidas tecnológicas que restrinjan legalmente a otros a hacer cualquier cosa que permita esta licencia.

Referencia bibliográfica

Atoche, V. (2016). *Estudios de la incorporación de nitrógeno y flúor en películas delgadas de carbono amorfo hidrogenado (a-c:H) utilizando la técnica de PECVD*. [Tesis de pregrado, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Ciencias Físicas, Escuela Académico Profesional de Física]. Repositorio institucional Cybertesis UNMSM.

ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE LICENCIADO EN FÍSICA

Siendo las 18:00 horas del jueves 14 de julio del 2016 en el Salón de Grados de la Facultad de Ciencias Físicas (Auditorio 109), bajo la presidencia del Dr. Carlos Vladimir Landauro Sáenz (Presidente), Dr. Jaime Francisco Vento Flores (Miembro) y Dr. Walter Flores Vega (Asesor) y el Lic. Andrés Néstor Díaz Sandoval (Suplente), se dio inicio a la Sesión pública de sustentación de tesis para la Licenciatura en Física, mediante la modalidad M1, del bachiller.

VICENTE AGUSTÍN ATOCHE ESPINOZA

Dando lectura al Resumen del expediente, el Presidente del Jurado, invitó al bachiller Atoche Espinoza, Vicente Agustín a realizar una exposición del trabajo de tesis titulado **"Estudios de la incorporación de nitrógeno y flúor en películas delgadas de carbono amorfo hidrogenado (a-c:H) utilizando la técnica de PECVD"**.

Concluida la exposición del candidato y luego de las preguntas de rigor por parte del Jurado, el Presidente invitó al bachiller y al público a abandonar momentáneamente la Sala de Sesión para dar paso a la deliberación y calificación por parte del Jurado.

Al término de la deliberación del Jurado, el Dr. Carlos Vladimir Landauro Sáenz invitó al candidato y al público a pasar a la Sala de Sesión para dar lectura al resultado de la deliberación. El candidato ha obtenido la calificación de:

Buena
(MENCIÓN)

16
(NÚMERO)

dieciseis
(LETRAS)

Finalmente, el Presidente del Jurado propone al Consejo de la Facultad que se le declare Licenciado en Física al bachiller Atoche Espinoza, Vicente Agustín. Siendo las 19:00 Horas, se levanta la Sesión.

25/
Dr. Carlos Vladimir Landauro Sáenz
PRESIDENTE

[Firma]
Dr. Jaime Francisco Vento Flores
MIEMBRO

[Firma]
Dr. Walter Flores Vega
ASESOR

Lic. Andrés Néstor Díaz Sandoval
SUPLENTE

Resumen

En el presente trabajo se investiga los efectos de la incorporación de nitrógeno y flúor sobre la micro estructura y las propiedades mecánicas de películas de carbono amorfo hidrogenados, $a-C:H$, depositados por la técnica "Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition" (PECVD).

La composición química es estudiada por técnicas de "Ion Beam Analysis" (IBA). La densidad de la película es obtenida combinando los resultados de análisis de rayos de iones y el espesor de la película determinado por un perfilometro. Las modificaciones de la micro estructura de la película fueron determinadas por espectroscopia Raman y los enlaces químicos por espectroscopia de fotoelectrones de Rayos-X. Una especial atención es puesta en las propiedades mecánicas como la tensión interna y la dureza. Encontramos que la incorporación de nitrógeno en la película no cambia las propiedades "diamon-like", para después obtener una progresiva grafitación con la incorporación de nitrógeno. En este caso observamos una reducción de la tensión interna sufriendo cambios en la dureza de la película que es atribuido a la reducción de conexiones en la red. Con el incremento del contenido del flúor tenemos como resultados películas tipo polímeros ("polymer-like") con pequeñas reducciones de la dureza y la tensión interna.

Abstract

The effects on the film microstructure and mechanical properties due to nitrogen and fluorine incorporation into amorphous hydrogenated carbon films deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition were reported. The chemical composition was studied by ion beam techniques. The film density was obtained combining the ion beam results and the film thickness determined by profilometry. The modifications on the film microstructure were followed by Raman spectroscopy and the chemical bonding was investigated by X-ray photoelectron spectroscopy. Special attention was devoted to the mechanical properties, hardness and internal stress. It is found that nitrogen incorporated films retained their diamond-like properties, despite the progressive graphitization upon nitrogen incorporation. In this case, the reduction of the internal stress without substantial changes in the film hardness was attributed to the reduction of network connectivity. The increase of the fluorine content results in polymer-like films, with smaller internal stress and hardness.

Dedicatoria

A mis hijos Angie, Yair y Camila.

Capítulo 1: Introducción	1
Capítulo 2: Películas de carbono amorfo tipo diamante (DLC)	4
2.1 Carbono amorfo hidrogenado (a-C:H)	4
2.2 Mecanismo de la subimplantación iónica	5
2.3 Mecanismo de la camada absorbida	6
2.4 Los procesos que ocurren en la deposición por Plasma	7
2.5 Interacción ión-superficie	8
2.6 Técnicas de producción de películas a-C:H	9
2.6.1 <u>Deposición química estimulada por plasma (PECVD)</u>	11
2.6.1.a <u>El papel de los radicales neutros</u>	12
2.6.1.b <u>El papel de los iones</u>	12
2.6.2 <u>Erosión catódica ("Sputtering")</u>	13
2.6.2.a <u>Erosión física</u>	14
2.6.2.b <u>Erosión química</u>	18
2.6.3 <u>Deposición asistida por rayos de iones</u>	19
2.7 Propiedades mecánicas y tribológicas	21
2.7.1 <u>Propiedades mecánicas</u>	22
2.7.1.a <u>Módulo elástico</u>	24
2.7.1.b <u>Dureza</u>	26
2.7.1.c <u>Tensión interna</u>	27
2.7.2 <u>Propiedades tribológicas</u>	27
2.7.2.a <u>Fricción</u>	27
2.7.2.b <u>Desgaste</u>	29
 Capítulo 3: Deposición de las películas de a-C: H, a-C: H(N) y a-C:H(F)	 30
3.1 Deposición de las películas	31
3.2 Tasa de deposición y composición química de las películas a-C:H, a-C:H(N) y a-C:H(F)	34
3.2.a <u>Tasa de deposición</u>	34
3.2.b <u>Composición química</u>	38

Capítulo 4: Modificación de la microestructura de películas carbono amorfo hidrogenado ($a\text{-C:H}$)	40
4.1 Técnicas de caracterización	40
4.1.1 <u>Perfilometría</u>	41
4.1.2 <u>Espectroscopia de Retroceso Rutherford (RBS)</u>	41
4.1.3 <u>Análisis por Detección de Retroceso Elástico (ERDA)</u>	43
4.1.4 <u>Espectroscopia de Fotoelectrones Inducida Por Rayos-X (XPS)</u>	43
4.1.5 <u>Análisis por Reacción nuclear (NRA)</u>	45
4.1.6 <u>Espectroscopia Vibracional Raman</u>	47
4.2 Resultados	48
4.2.1 <u>Modificación de la microestructura de películas $a\text{-C:H}$</u>	48
4.2.1.a <u>RBS</u>	49
4.2.1.b <u>ERDA</u>	49
4.2.1.c <u>NRA</u>	50
4.2.1.d <u>Espectroscopia Raman</u>	50
4.2.1.e <u>XPS</u>	53
4.2.2 <u>Propiedades mecánicas</u>	54
4.2.2.a <u>Tensión interna</u>	55
4.2.2.b <u>Dureza</u>	56
Capítulo 5: Conclusiones	58
Capítulo 6: Bibliografía	59

Capítulo 1: Introducción

El carbono puede ser encontrado en diversas formas estructuralmente bien diferentes entre sí, con propiedades y características también bien diferentes. Entre las formas que se pueden encontrar tenemos el diamante con átomos de carbono hibridizado sp^3 , el grafito, los fullerenos y los nanotubos con átomos hibridizados sp^2 y en forma amorfa, con una mixtura de hibridización de tipo sp^2 , sp^3 y sp^1 .

La motivación para el estudio de las películas amorfas carbono hidrogenado $a-C:H$ se debe a sus propiedades, que son muy interesantes del punto de vista tecnológico, por tener una elevada dureza, químicamente inerte, transparente en infrarrojo, bajo coeficiente de fricción y alta resistencia al desgaste. Es utilizado, como pantalla de emisión de campo, ventanas infrarrojo, recubrimiento protectores para discos magnéticos, laminas de afeitar, como aisladores, prótesis, etc, de tal forma que son llamados de carbono tipo diamante (*“diamond-Like” carbon, DLC*). Dependiendo de la forma como son depositados, estos tipos de películas pueden ser usados para revestimientos protectores o como materiales con constante dieléctrica baja para la utilización en dispositivos electrónicos con alta escala de integración “Ultra-Large Scale Integration” (ULSI).

Películas $a-C:H$, puede ser depositada por ambas técnicas *“sputtering”* o por PECVD [1]. Dependiendo de las condiciones de deposición, ellos pueden ser *“diamond-like”* (películas con hibridización sp^3 o *“grafite-like”* (películas con hibridización sp^2). Sin embargo, películas $a-C:H$ con contenido ~50 at.% de hidrogeno y con una grande fracción de átomo de carbono con hibridización sp^3 tiene una estructura *“polymer-like”*. Recientemente se muestra que el modelo de subimplantación puede ser explicado para describir los mecanismos de crecimiento de películas $a-C:H$ usando la técnica PECVD [2]. Un modo de modificar las propiedades de películas $a-C:H$ es a través de la incorporación de diferentes elementos, tales como N, F, Si y algunos metales durante el crecimiento de la película.

La incorporación del silicio, por ejemplo estabiliza el enlace del carbono sp^3 y mejora la estabilidad térmica de la película $a-C:H$ [3].

En los últimos años habido un fuerte interés en el estudio de película de carbono amorfo nitrogenado [4]. Una de las principales razones de este esfuerzo es la intención de sintetizar el $\beta-C_3N_4$, sólido propuesto por Liu y Cohen [5] con propiedades comparable al diamante cristalino. A pesar de esto, hasta hoy no existen evidencias experimentales claras de la formación de $\beta-C_3N_4$. Parte importante del esfuerzo de esta investigación es dedicado al estudio de películas carbono amorfo hidrogenado depositado por Deposición Vapor Química Estimulada por Plasmas (PECVD). La incorporación de nitrógeno en películas de $a-C:H$ modifica su estructura y las propiedades mecánicas [6] de estos tipos de películas, como también las propiedades eléctricas y ópticas [7]. Lo cual resulta una fuerte disminución de la cantidad de átomos de carbono en estado de hibridización sp^3 [8]. Con respecto a las propiedades mecánicas, una fuerte reducción de la tensión interna es observada y con menor cambio en la dureza [6]. La mejoría de la adhesión, como resultado de la reducción de la tensión interna, permite el uso de películas $a-C:H(N)$ densos como revestimientos anti-reflectores en sensores IR basado en el Ge [9].

La incorporación de flúor en películas delgadas $a-C:H$, ha generado un atractivo interés en los últimos cinco años [10], por sus propiedades de uso como lubricantes, en reciente investigación con la incorporación de flúor en películas $a-C:H$ es motivado por sus propiedades eléctricas, utilizado para la construcción de circuitos “Ultra-Large Scale Integration” (ULSI). Películas $a-C:H(F)$ son propuestos como posibles candidatos debido a sus propiedades dieléctricas [11,12]. Existe un gran interés en el estudio de las propiedades dieléctricas de películas carbono amorfo flurinado, el efecto de incorporación de la película en las propiedades mecánicas y tribológicas de película $a-C:H$, a recibido mucha atención [13,14]. De forma similar, los efectos durante el bombardeo en el crecimiento de película $a-C:H(F)$ aún no son investigados en forma detallada [15].

En el presente trabajo, presentamos un estudio comparativo con la incorporación de nitrógeno y flúor dentro de las películas $a-C:H$ depositado con la técnica de deposición PECVD, usando diferentes misturas de gases precursores de CH_4+N_2 y $CH_4 + CF_4$ respectivamente. Los efectos en la micro estructura de las películas y propiedades mecánicas pueden ser discutido a la luz del modelo de sub-implantación iónica, enfatizando la importancia de la energía de las especies bombardeada por iones.

Capítulo 2: Películas de carbono amorfo tipo diamante

2.1 Carbono amorfo hidrogenado (a-C:H)

Las películas finas de carbono tipo diamante (*Diamond-Like Carbon, DLC*) [1,2], fueron descubiertos por Haisenberg y Chabot en 1971, utilizando la técnica de deposición por rayo de iones, en sustrato a temperatura ambiente [3]. Es bien establecido que la deposición de películas a base de carbono utilizando esta técnica produce películas con características similares al diamante. En los últimos años hay gran interés en el estudio de este tipo de películas carbono amorfo hidrogenado, $a-C:H$, que es una de las películas que pueden ser clasificados como tipo diamante. Esto se debe a las notables propiedades de estas películas, las cuales presentan una elevada dureza mecánica (20 GPa), alta resistencia al ataque químico, bajo coeficiente de atrito, transparencia en infrarrojo y mismo en el visible, constante eléctrica baja ($K=2-3$), y alta resistividad eléctrica. Este notable conjunto de propiedades, aliado a las condiciones poco agresivas de la temperatura y presión utilizadas en su deposición, hacen de las capas duras de $a-C:H$ candidatas a un gran número de aplicaciones que pueden ser tan diversas como revestimientos reductores de fricción, revestimientos protectores sobre materiales polímeros y de aplicaciones biomédicas, revestimientos antirreflectivos sobre ventanas de sensores de infrarrojo, revestimientos protectores en dispositivos electrónicos con alta escala de integración, dieléctrico en dispositivos electrónicos a base de Si, “display” de emisión de campo, revestimientos protectores de disco duro magnético y láminas de afeitar [4]. Las extraordinarias propiedades y estructuras descritas comenzaron a ser comprendidas solamente en la última década.

Las propiedades de las películas de $a-C:H$ son consecuencias de una gran concentración de átomos de carbono con hibridización sp^3 , el estado de hibridización de los átomos de carbono en diamante [1]. Este tipo de película contiene hasta 50% de enlace sp^3 , mientras que películas $ta-C$, carbono amorfo tetraédrico, representan hasta 85% o más de enlace tipo sp^3 , en una cadena amorfa con alto grado de inter-cruzamiento, manifestada en la elevada densidad representada por estas capas. Estas

características estructurales, son consecuencia del bombardeo de la superficie de crecimiento de las películas por partículas energéticas [5], siempre presentes en las técnicas de deposición de películas de carbono. Paralelamente a su alta dureza, las capas de la películas de $a-C:H$ tipo diamante presentan siempre una elevada tensión interna, la cual impone severas limitaciones a sus aplicaciones, pues impide la obtención de capas de grande espesura. Esta elevada tensión interna a sido atribuida a la presencia de enlace sp^3 , el que eleva el número de coordinación media del reticulado amorfo, haciendo superior el número de coordinación medio ideal previsto por las teorías de red covalente aleatoria [6,7]. El elevado número de enlace covalentes resultantes causaría tensionamiento en la red, debido a distorsiones de ángulo y distancia del enlace.

Varios tipos de materiales pueden ser derivados de películas $a-C:H$, mejorando, y modificando sus propiedades. Estos tipos de materiales muestran características estructurales similares a la estructura de una película tipo diamante. Se cambia adicionando nitrógeno, silicio, flúor o átomos de metales. La mayor parte de las modificaciones de la película tipo diamante permite la reducción de la tensión interna, con la incorporación de nitrógeno, silicio y metales, o reducir el coeficiente de atrito con la incorporación del flúor y silicio [4]. Con la incorporación de nitrógeno también es posible modificar las propiedades eléctricas, mejorando las propiedades de emisión de campo. En el presente trabajo modificamos la micro estructura de película $a-C:H$ incorporando átomos de nitrógeno y flúor utilizando la técnica de crecimiento PECVD.

2.2 Mecanismo de la subimplantación iónica

Este mecanismo esta asociado al bombardeamiento de la superficie de la película por los iones generados en el plasma. Esto resulta en la transferencia de momentos de iones para los átomos de la película por medios de colisiones binarias provocando un rearrreglo estructural o provocando un proceso de erosión ("sputtering") de la superficie de la película. Estas colisiones pueden crear enlaces pendientes ("*dangling bonds*"). La creación de estas enlaces pendientes tiene una grande influencia en la absorción de átomos y radicales libres. El bombardeo también lleva la propia implantación de estos iones en la capa atómica

superficiales de la película. Otro factor importante de este mecanismo, es la creación de carbono sp^3 . La formación de estos dominios se da por la implantación de átomos en la capa de la película próxima a su superficie, causando una alta densidad local en la estructura y llevando a un cambio de la hibridización del carbono. Las consecuencias de este bombardeo dependen de la energía, de la masa y del flujo de iones. Si la energía de incidencia es muy baja, los iones no tendrán suficiente energía para generar un arreglo estructural y el rompimiento de los enlaces químicos en las películas. De esta misma manera en el caso que el flujo iones es muy bajo, mismo para energía alta, el cambio provocado en la superficie de la película durante la deposición será limitado a volúmenes pequeños y distantes entre sí. Tornándose de esta manera un mecanismo poco eficiente. En la práctica, este mecanismo esta presente en deposiciones donde los iones tiene energías que permiten la modificación de la estructura de las películas en crecimiento inducida por este bombardeo (típicamente a 100 eV).

2.3 Mecanismo en la capa de absorción

Este mecanismo esta asociada a la absorción en la superficie de la película en formación de radicales neutras nativas de la descomposición de la atmósfera precursora. La superficie de las películas de carbono amorfo hidrogenados esta constituida de átomos de carbono hidrogenados entre sí. En el caso de la superficie de la película exista un átomo con una ligación pendiente ("*dangling bonds*"), será creada la posibilidad de que algún átomo o radical enlazarse a el. En el caso de la película de $a-C:H$, el hidrogeno cría un enlace terminal por la forma de realizar apenas un enlace química, por lo tanto, los átomos de carbono pueden ligarse hasta con 4 otros átomos, por lo tanto, los enlaces pendientes están relacionados a átomos de carbono. Una atmósfera precursora rica en hidrogeno irá a reducir la cantidad de enlaces pendiente en la superficie de la película en crecimiento porque el hidrogeno va reducir estos enlaces. Como una forma de ganar nuevas ligaciones en la superficie de la película, el bombardeo iónico cumple un papel importante, donde colisiones

en la superficie genera la quiebra de enlaces químicos y el apareamiento de nuevos sitios para la absorción de radicales.

2.4 Los procesos que ocurren en la deposición por Plasma

En la figura 2.1 muestra los procesos de reacción en la formación de filmes. Las moléculas del gas son excitadas, ionizadas o disociadas en el plasma, debido al impacto de electrones. Las moléculas excitadas, átomos, radicales, iones atómicos o moléculas son producidos y alcanzan a la superficie del sustrato, formando películas. Dependiendo de la energía de los iones que bombardean la superficie, las propiedades de los filmes pueden ser modificados. Los procesos que ocurren en el plasma son observados en la figura 2.1.

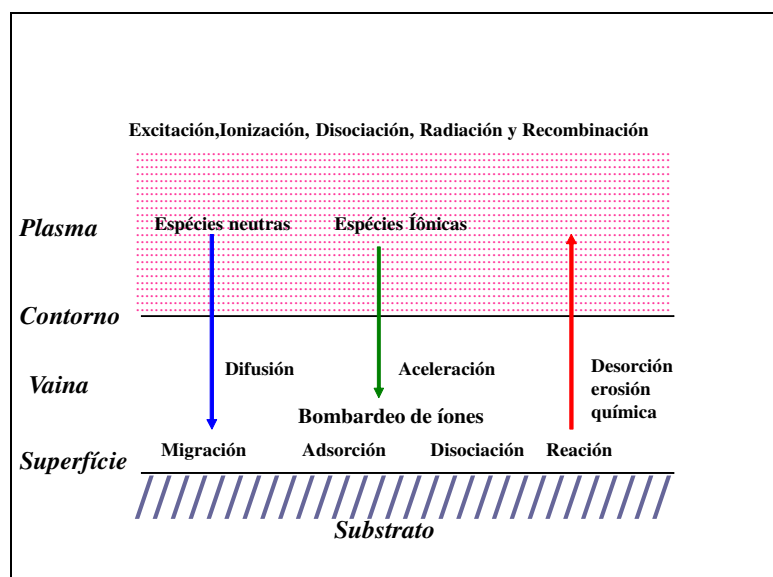


Figura 2.1 Representación esquemática de los diferentes procesos que ocurren en un plasma.

Absorción; es el proceso en el cual átomos, iones y moléculas son atrapados o retenidos.

Absorción química; es una operación unitaria que consiste en la separación de una o mas componentes de una mezcla gaseosa con ayuda de un solvente liquido con la cual

forma solución (un soluto A, o varios solutos, se observan en la fase gaseosa y pasan a la fase líquida).

2.5 Interacción ión-superficie

El bombardeo de la superficie por partículas energéticas tiene una gran importancia en la interacción plasma-superficie. En esta parte del capítulo se mostrarán los procesos que ocurren en la interacción ión-superficie tales como “*Sputtering*” y el desplazamiento de los iones energéticos que alcanzan la superficie.

El rendimiento “*Sputtering*” es un proceso de mucha importancia para la contribución del crecimiento de los filmes. Para altas energías encima de varios eV, las especies iónicas tanto pueden penetrar en la superficie y quedar retenidos en el volumen del sólido, como pueden también ser reflejados por la superficie. El primer proceso es conocido por implantación iónica, y el segundo proceso como retro-dispersión. Ya los átomos del sólido pueden ser deslocalizados o removidos por intermedio de las partículas incidentes o por el retroceso de otros átomos. En la figura 2.2 observamos los diferentes procesos de forma esquemática. Ella muestra las diferentes trayectorias del proyectil y el retroceso de átomos dentro del plano perpendicular de la superficie del sustrato donde se producen los procesos de implantación, de retro-dispersión y “*sputtering*”. El alcance es la proyección del proyectil en la dirección del momentum de las partículas incidentes. La profundidad de la implantación, es la distancia entre la superficie y la localización donde el proyectil se encuentra.

La partícula energética transfiere su energía a la superficie del sólido por dos diferentes procesos. El primer proceso perdiendo energía debido a la interacción con los electrones de los átomos del sólido, son procesos de pérdida de energía inelástica. Este proceso puede suceder más o menos de forma continua a lo largo del camino del átomo y por lo tanto conduce a una continua pérdida de energía sin cambiar la dirección de la partícula. El segundo proceso consiste en colisiones elásticas entre los núcleos, donde una parte substancial de la energía es transferida para diferentes núcleos y las direcciones de las trayectorias son cambiadas, este proceso es llamado pérdida de energía nuclear (elástica).

Parte de la energía inelástica es transferida como excitación local, ionización o de activación, facilitando de esta manera nuevas reacciones y también la transformación en energía térmica. El aumento de la transferencia de energía depende de los procesos cinemáticos, los cuales son determinados por el ángulo de dispersión y las masas de los átomos que chocan. Cada uno de estos procesos depende de los tipos de iones (masa, carga), y de la naturaleza de los átomos que se encuentran en la superficie, y lo más importante, es la energía de los iones. Este proceso es usado ampliamente en la deposición, el tratamiento por plasma y las técnicas de caracterización de películas delgadas.

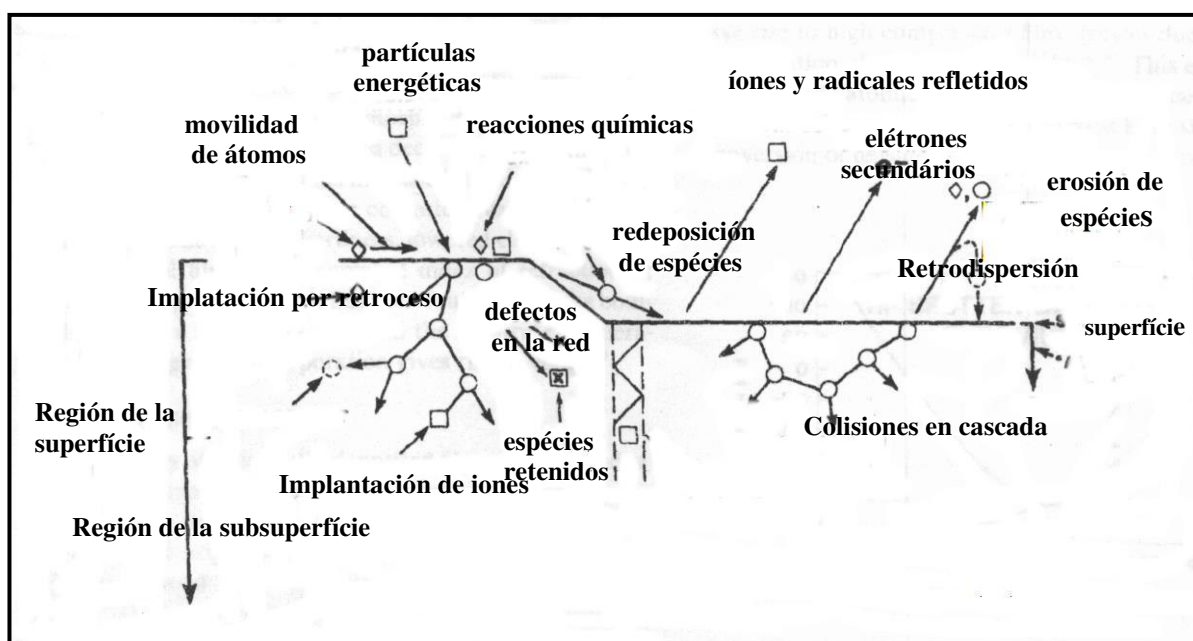


Figura 2.2 Descripción esquemática de los efectos del bombardeo de las partículas energéticas y el crecimiento de película delgada.

2.6 Técnicas de producción de película de $a-C:H$

Diversas técnicas han sido utilizadas en la deposición de películas duras de $a-C:H$, como "Sputtering", rayos de iones, evaporación asistida por Láser, rf o dc-

PECVD, ECR-CVD, y deposición por arco catódico [1-5], siendo que en todas ellas ocurre el bombardeo de la superficie de crecimiento de películas por partículas energéticas. Por esto, la deposición de película $a-C:H$ casi siempre envuelve la generación de un plasma y la extracción de los iones del plasma por un potencial eléctrico. Este bombardeo sería el responsable por las notables propiedades de las películas de $a-C:H$, en consecuencia de las condiciones extremas de temperatura y presión causadas por las transferencias de energía y el momento las capas próximas de la superficie de crecimiento, o la implantación rasa de las partículas incidentes [5]. Mencionaré a seguir algunas de las técnicas utilizadas en la producción de películas de carbono tipo diamante (DLC).

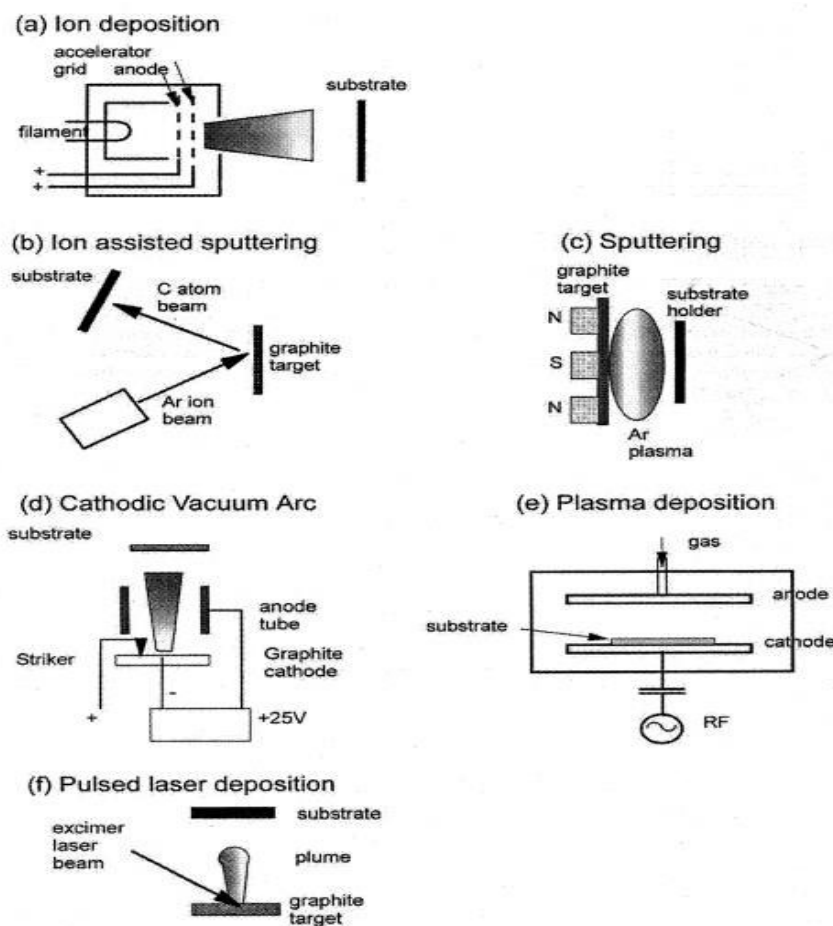


Figura 2.3 Esquema de varias técnicas de deposición para películas de carbono tipo diamante (“diamond-Like” carbon, DLC).

2.6.1 Deposición química estimulada por plasma (PECVD)

El papel del plasma es producir especies químicamente activas que posteriormente serán responsables por la formación de películas. El factor principal para la utilización de plasmas en los procesos de deposición por CVD es que, al sustituir la energía térmica por la energía cinética de los electrones, se puede evitar el calentamiento en exceso del sustrato y su posible degradación.

Bajas presiones de gas en la cámara son necesarias para generar una descarga para producir plasma frío. El intervalo de presión en la técnica PECVD es típicamente comprendida entre 0.01 Torr y 10 Torr. El plasma no es denso, siendo la población de radicales libres mucho mayor del que los iones, y el grado de ionización es menor del que 10^{-3} . En la técnica PECVD el acoplamiento capacitivo se da entre electrodos que contiene el porta muestra y las paredes de la cámara. Una fuente de r.f con frecuencia de 13.56 MHZ, conectada a un cazador de impedancia, es usada como fuente de potencia para producir y mantener estable el plasma. En la técnica PECVD, las paredes de la cámara hacen el papel de ánodo y la fuente es ligada en el electrodo en que se encuentran los sustratos, cátodo.

Las propiedades de las propiedades depositados por plasma dependen fuertemente de los parámetros de los proceso de deposición. Por tanto, es necesario comprender este mecanismo en detalle para obtener películas con las propiedades deseadas. En general, el mecanismo de deposición por un proceso PECVD pode dividirse en cuatro etapas principales:

- 1.- Las reacciones primarias entre los electrones y los gases reagentes en el plasma para formar una mixtura de iones y radicales libres de las especies reactivas.
- 2.- Transporte de las especies reactivas desde el plasma hasta la superficie del sustrato, simultáneamente con diferentes reacciones secundarias inelásticas y elásticas, como por ejemplo ión- radical, fón-moléculas, etc.
- 3.- Reacción y adsorción de las especies reactivas (adsorción de radicales y incorporación de iones) en la superficie del sustrato.

4.- Proceso de deposición, donde las especies reactivas o sus productos de reacción se incorporan en las películas que están creciendo o re-emisión desde la superficie hasta la fase gaseosa.

Las etapas 1 e 2 suceden en la región del plasma, de la descarga luminosa, y en la región de vaina. Las etapas 3 y 4 incluyen diferentes reacciones heterogéneas y interacciones entre iones y radicales con la superficie en la región de la vaina del plasma. Las etapas 3 y 4 generalmente tienen un efecto crítico en las propiedades finales de los filmes. En general, los mecanismos de formación de la película por plasma, en estas etapas, se dividen en dos: adsorción de radicales neutros y el bombardeo iónico, este último dependiendo del tipo de las especies iónicas que interacciona con la superficie del sólido durante el proceso de deposición [8].

2.6.1.a El papel de los radicales neutros

Durante el proceso de deposición por plasma, tanto la velocidad de producción como el tiempo de vida de los radicales neutros son mayores que de los iones. Estos dos efectos hacen con que la concentración de radicales sea mayor de que de los iones. Por lo tanto, se acredita que los radicales neutros son los agentes principales de la deposición. Después de ser generados en la descarga luminosa serán absorbidos en la superficie del sustrato, los radicales tienen que difundirse hasta encontrar una posición estable en las películas que están creciendo. La difusión en la superficie de estos radicales es mucho más lenta que en los procesos normales de CVD, debido a las bajas temperaturas de estos procesos. A bajas temperaturas, la difusión superficial y la reposición de las especies reactivas en la superficie del sustrato se convierten en el proceso dominante de formación de la película.

2.6.1.b El papel de los iones

Al mismo tiempo en que es generado un grande número de radicales en el plasma, una cantidad pequeña de electrones y especies iónicas están bombardeando constantemente la superficie. Algunas especies iónicas reaccionan con la superficie para

tornase parte de las películas que están creciendo y otras reflejan en la superficie y salen después de neutralizarse. Dependiendo de la energía de las especies utilizado en el proceso y de los estados de la superficie del sustrato, puede suceder la erosión de este. El número de sitios adecuados a los enlaces de los radicales neutros es limitado y así la tasa de deposición es baja. Con el bombardeo constante de la superficie por iones se aumenta el número de enlaces libres, y, por lo tanto, la densidad de sitios de nucleación. El resultado son películas más densas y, si la tasa de erosión fuera pequeña, se tiene un aumento de la tasa de deposición de la película.

En general ambos mecanismos ocurren simultáneamente durante el proceso, pudiendo dominar un mecanismo sobre otro. Por ejemplo, el mecanismo iónico, es predominante para altas potencia y bajas presiones. Resulta, por lo tanto, que es muy importante conocer el conjunto de parámetros que dan el lugar al predominio de un determinado mecanismo y el efecto que dan lugar en las propiedades finales de las películas. De esta forma se puede establecer un modelo que optimice procesos. Sin duda, es difícil determinar los detalles de las reacciones entre las especies reactivas y la superficie del sustrato a pesar de existir diferentes técnicas de diagnósticos de plasma que ayudan a comprender sus características.

2.6.2 Erosión catódica ("Sputtering")

La erosión catódica fue observada por la primera vez en la mitad del siglo pasado [9], al comprobarse la erosión generada en un cátodo expuesto a una descarga gaseosa como consecuencia del impacto de iones energéticos del plasma. Desde entonces han sido intensamente utilizada para la preparación de películas delgadas de muchos materiales, al mismo tiempo que han contribuido al desarrollo de numerosas técnicas de análisis, como las basadas en los perfiles de profundidad, por ejemplo, la espectroscopia de masas de iones secundarios (SIMS), etc.

Cuando un reactor compuesto de dos electrodos planos y paralelos, siendo uno de ellos a tierra y el otro alimentado por la potencia de r.f. (electrodo "caliente") con frecuencia de 13.56 MHz, existe una gran diferencia en la movilidad de los iones positivos y electrones. Los electrones responden casi instantáneamente al campo de radio-

frecuencia, los iones positivos demoran varios ciclos de r.f. para ir de un electrodo a otro. Esto genera una asimetría en la distribución de cargas entre los dos electrodos, porque hay una concentración de cargas positivas en las inmediaciones del electrodo alimentado a r.f., induciendo en esta una polarización negativa. En el estado estacionario, el electrodo está "auto polarizado" y la corriente total es cero, pues el acoplamiento capacitivo de la fuente de r.f. con el electrodo impide la fuga de corriente.

2.6.2.a Erosión física

La erosión física es uno de los fenómenos que puede suceder con el impacto de iones de energía superior a varias decenas de eV en la superficie de un sólido [10]:

- a) una pequeña parte de los iones incidentes son retrocedidas con los choques con átomos de la superficie o de las capas próximas.
- b) la mayor parte de los iones incidentes son retenidos en el interior del sólido, y choques con los átomos y electrones de la red. La energía es transferida al sólido originando una avalancha de colisiones que, producirá la expulsión de algunos átomos fuera del sólido.
- c) al final del proceso, los iones pueden estar implantados en el sólido, en la profundidad que tuviesen alcanzado, o difundirse al interior o de vuelve para la superficie.
- d) El impacto de los iones con la superficie también puede producir excitaciones que pueden dar lugar a la emisión de electrones y fotones.

Debido al tamaño y intensidad de la cascada de colisiones originada por el impacto inicial, podemos hablar de tres régimen de colisiones:

- a) El régimen de impacto único, que tiene lugar cuando los iones incidentes son leves o de baja energía < 1 keV. En este caso son pocos los átomos afectados por las cascadas de colisiones.
- b) El régimen de cascada lineal, originado por el bombardeo de iones con masas medias o altas y de energías superiores a varias centenas de eV. En estas condiciones se pueden considerar que todas las colisiones son binarias, o sea, no participan más que dos átomos. Las cascadas generadas envuelven un número considerable de átomos, por lo que, cada uno de ellos solo recibe impactos de otros átomos de la cascada cuando está en reposo, o

porque aun no fueron colisionado, o porque pararan después de un impacto anterior, de manera que, las colisiones entre átomos en movimiento son pocos frecuentes.

c) Cuando los iones utilizados son de número atómico elevado y de energía superiores a 100 keV, las cascadas de colisiones son mucho densas, y cada átomo puede ser colisionado varias veces aun cuando se encuentran en movimiento.

La escala de tiempo en que tiene lugar estos procesos es muy pequeña. En el régimen de cascada lineal, el ión incidente genera movimiento y un número creciente de átomos que se van moviendo cada vez más lento, hasta que, transcurridos a la orden de 10^{-13} segundos, las energías transmitidas a los átomos de la cascada son menores que el limite necesario para generar su desplazamiento de su posición en la red (Energía < Energía de desplazamiento). Alrededor de 10^{-11} - 10^{-9} segundos después del impacto, la zona en que fue producida la cascada disipa su energía, principalmente, mediante procesos de excitaciones de fonones [11]. El límite energético requerido para que se produzca la velocidad de eyección del átomo del sólido varia dependiendo de la energía de enlace superficial de los diferentes materiales, por lo que se sitúa próximo a 10 eV para la mayoría de los materiales.

Con el objetivo de cuantificar los proceso de “*sputtering*” se define un parámetro denominada rendimiento de “*sputtering*” (“*sputtering yield*”), habitualmente definido con la letra Y. El rendimiento de “*sputtering*” es el número medio de átomos de la muestra emitidos por cada ión incidente. El rendimiento de “*sputtering*” varia considerablemente dependiendo de la relación de masa de los iones incidentes y de los átomos de la matriz, con valores típicos de 0.5-2.0 átomos/iones incidentes [12]. Las figuras 2.4, 2.5, 2.6 muestran algunas de estas dependencias.

En la figura 2.4 se puede ver la variación del rendimiento de “*sputtering*” con la energía de incidencia de iones de distintas masas. En todos los casos se observa un aumento progresivo hasta pasar por un máximo, seguido de un decaimiento gradual hasta valores cerca de cero para energías de la orden de MeV. Para energías inferiores a 1 KeV, la masa de los iones incidentes no afectan mucho el rendimiento de “*sputtering*”, por lo que, para energía de varios KeV, la eficiencia de “*sputtering*” aumenta con la masa del ión.

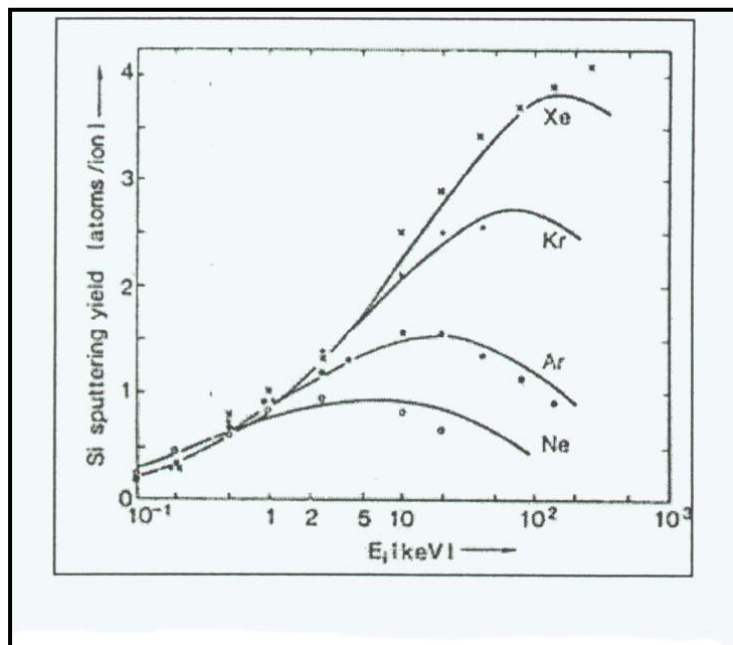


Figura 2.4 Dependencia del rendimiento de “sputtering” del Si con la energía incidente de varios tipos de iones [11].

En la figura 2.5 es mostrada la influencia de la masa de los átomos de la muestra en el rendimiento de “sputtering”. Las variaciones son considerables, siendo patente el bajo rendimiento de iones de argón para arrancar átomos de C. Este comportamiento es el mismo para casi todos los iones menos pesados, inclusive para el nitrógeno, en energías, que son de la misma orden de las utilizadas en el presente trabajo.

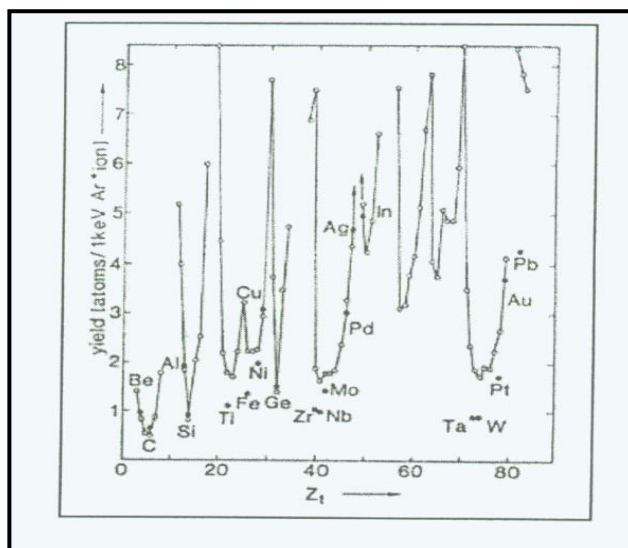


Figura 2.5 Rendimiento de “sputtering” en función del elemento del blanco para bombardeo con iones de Ar de 1 KeV [11].

En la figura 2.6 observamos la dependencia del rendimiento de “sputtering” con el ángulo de incidencia, observando que para las incidencias del orden de 60° a 70° fuera de lo normal se consiguen los mayores rendimientos.

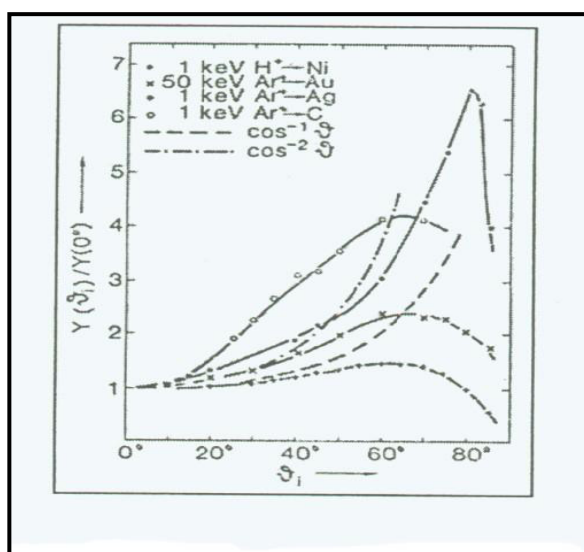


Figura 2.6 Presentación de la dependencia del rendimiento de “sputtering”, normalizado al valor del rendimiento a la incidencia normal, con el ángulo de incidencia para diversas condiciones de bombardeo [11].

Otra característica de interés de los proceso de “*sputtering*” es la energía de las partículas arrancadas del blanco. La distribución energética de estas partículas presenta valores medios de la orden de varios eV [12], o sea, es una orden de grandeza mayor de la correspondiente a átomos eyectados por la evaporación.

Dado que el rendimiento de “*sputtering*” varia dependiendo de las masas atómicas, en el caso de bombardeo sobre materiales compuestos por más de un elemento, se puede producir el fenómeno conocido como “*sputtering*” preferencial, que da lugar las modificaciones en la composición superficial de la muestra, de manera que se enriquece el elemento que tiene un rendimiento de “*sputtering*” menor al mismo tiempo que disminuye la concentración superficial del elemento con mayor rendimiento de “*sputtering*”, ya que este es más fácilmente de expulsar. Este fenómeno afecta especialmente a las técnicas de análisis basadas en la utilización de rayo de iones para obtener perfiles de concentración de las películas.

En el caso de tratamiento de superficies por plasma, los fenómenos aquí descritos también se aplican, ya que son extraídos del plasma iones que pueden tener hasta 1 KeV de energía.

2.6.2.b. Erosión química

Hasta aquí se ha hablado únicamente de los procesos conocidos como “*sputtering*” físico, en los cuales el cambio de momento entre las partículas incidentes y las de la muestra dan lugar a la expulsión de los átomos de la muestra sólido. Existe otro mecanismo adicional de expulsar partículas de la muestra que ocurre cuando los iones incidentes facilitan la formación de compuestos volátiles que son rápidamente vaporizados de la superficie del sólido [11]. Este fenómeno es conocido como erosión química. Si utilizamos iones reactivos que pueden interaccionar químicamente con el substrato, existen casos en que el “*sputtering*” químico puede convertirse en el mecanismo dominante.

2.6.3 Deposición asistida por rayos de iones

El bombardeo de las películas en crecimiento con rayos de iones permite modificar las propiedades de las películas depositados. El bombardeo simultáneo tiene efectos benéficos sobre el crecimiento y densidad de las películas crecidas a bajas temperaturas. Aunque, permite modificar la composición, las tensiones, la textura, y tamaño de granos y la morfología, así como las propiedades mecánicas. La energía adicional traída por los iones de asistencia da lugar al crecimiento de estructuras meta estables cuyas propiedades pueden resultar de mayor interés, como es el caso de la fase cúbica del nitrato de boro $c-BN$, esta fase es formada por enlaces sp^3 [13]. Un de los medios de obtener películas de $c-BN$ es aumentando la energía interna de la película por medio de bombardeo de iones durante su crecimiento [14]. Lo mismo vale para el carbono sp^3 si los iones utilizados en el bombardeo son reactivos, también se facilita la incorporación de nuevas especies en las películas. Los principales parámetros que gobiernan los procesos de tratamiento son el tipo de iones utilizados, en su energía y su flujo, tanto en valor absoluto como relativo a los átomos procedentes de la fuente de evaporación.

Cuando los iones utilizados para asistir son gases nobles o elementos que no pueden reaccionar con el substrato o la película en crecimiento, el proceso de deposición es llamado de asistencia no reactiva. Roy y Yee [15] han discutido los diversos mecanismos que ocurren dependiendo de los parámetros de tratamiento utilizados. La figura 2.7 muestra un esquema de los diversos regímenes de tratamiento en función de la energía de los iones y de la razón de flujos de átomos y de iones que llegan al substrato. Las zonas en que la figura está dividida son siete, y corresponden las siguientes características:

- a) La energía y flujos bajos (zona inferior izquierda del gráfico, denominada ("ningún efecto")) no tiene efectos apreciables.
- b) Al aumentar ambos los parámetros (zona S) el primero efecto observable es la eliminación de contaminantes absorbidos sobre la superficie, cuya energía de

ligación típica es de la orden de 1 a 10 eV para los átomos químicamente absorbidos y menos que 0.5 eV para los átomos físicamente absorbidos.

- c) El siguiente proceso observable es la densificación del material (zona D), especialmente útil en el caso del crecimiento de película para aplicaciones como revestimientos protectores.
- d) Si la energía de tratamiento aumenta encima de 1 keV, los fenómenos de implantación comienzan a ser dominantes (zona I) resultando la densificación del material.
- e) Incrementos adicionales de la potencia de tratamiento llevan al surgimiento de defectos en las películas, acompañados de incipientes fenómenos de erosión física (zona R) que pueden limitar considerablemente la espesura final alcanzable en las películas.
- f) Finalmente, encima de un determinado umbral de tratamiento, el crecimiento de las películas es completamente impedido por la elevada intensidad de los procesos de erosión (zona "Sin películas").

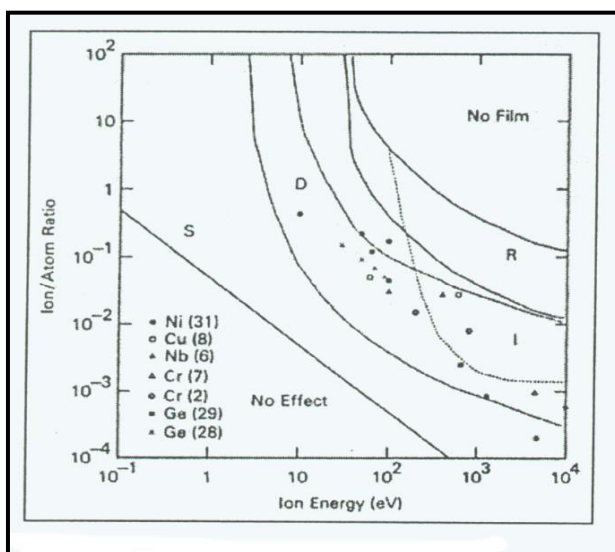


Figura 2.7. Regímenes de asistencia en función de la energía y la [proporción ión / átomos utilizados \[15\]](#).

En el caso de utilizar en la asistencia iones capaces de reaccionar químicamente con el material en crecimiento, tenemos el proceso de asistencia reactiva.

El crecimiento de nitratos, carburos y óxido es uno de los campos en que esta técnica es ampliamente utilizada. Una de sus grandes ventajas es el alto grado de control de la composición química de las películas obtenidas.

2.7 Propiedades mecánicas y tribológicas

El interés en el estudio de las propiedades mecánicas en películas delgadas es focalizado en dos importantes opiniones. El primero, es el interés de la investigación básica en determinar la magnitud y el origen de la tensión interna de la película, utilizando los medios de minimizar o controlar esta tensión. El segundo, el más importante, es el interés por las propiedades mecánicas, como la dureza y la resistencia al desgaste para variadas aplicaciones de diferentes tipos de revestimientos. La energía acumulada resultante de la tensión de las películas tiende a aumentar con el espesor, limitando así el crecimiento de las películas de mayor espesor porque promueve el levantamiento de la película.

Las propiedades mecánicas y tribológicas de las películas de carbono amorfo y carbono amorfo hidrogenado tipo diamante, su módulo elástico, dureza, atrito y el desgaste, son de gran interés para su uso como un revestimiento. La resistencia y la rigidez del diamante son provenientes del comprimento de sus enlaces químicos, de enlace tipo σ . El módulo de volumen de la mayoría de los sólidos covalentes varía con la longitud a_0 del enlace como, $B = (19.71 - 2.2\lambda)a_0^{-3.5}$. Cohen [16], propuso esta fórmula semi-empírica para determinar los módulos de elasticidad de volumen, B, de los diversos compuestos de los grupos IV, III-V e II-VI con la estructura del diamante donde el módulo de elasticidad de volumen B se expresa en Mbar, a_0 es la longitud de enlace en angströms, y λ es un factor que lleva en cuenta el grado de ionización de enlace entre los átomos y vale 0 para los sólidos homopolares del grupo IV, 1 para los sólidos heteropolares de los grupos III-V y 2 para los compuestos de tipo II-VI. Las predicciones obtenidas con este modelo semi-empírico se aproximan mucho a los valores determinados experimentalmente para los compuestos, siendo la calidad de las predicciones comparables a las alcanzadas en cálculos basados en primeros principios, con la ventaja

de economizar tiempo en cálculos. De esta expresión, por lo tanto, se deduce que es requerido para obtener módulos elevados pueden resumir en la obtención de la baja ionicidad y la longitud de enlace corto, siendo el compuesto covalente tetragonal de carbono y nitrógeno (C_3N_4) de módulo superior al diamante, 461 GPa, comparado al valor de 442 GPa del diamante.

2.7.1 Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de los de películas de carbono amorfo hidrogenado dependen principalmente de la fuerza de sus enlaces químicos. Sus propiedades mecánicas son inferiores al diamante por causa de los aglomerados sp^2 y de la concentración de hidrogeno. Películas DLC son caracterizados por su elevada dureza y alta tensión interna. Estas propiedades están directamente correlacionadas a la densidad de sp^3 de carbonos en las películas. Su dureza varia entre 10-80 Gpa y la tensión interna entre 0.5 a 7 Gpa [4]. Es posible formular un modelo teórico de estas propiedades, comenzando con la elasticidad de los enlaces individuales y de la conectividad o de la coordinación de la red usando el modelo covalente aleatorio de Phillips [17] y de Thorpe [18]. Robertson [19], propuso un modelo para explicar la microestructura de estés tipos de películas. En este modelo, la microestructura seria compuesta por aglomerados de átomos de carbono con un carácter tipo sp^2 , estés aglomerados son compuestos por anillos bencénicos que son responsables por las características tipo grafito, los cuales serian ligados por cadenas lineares cortas de carácter predominante sp^3 . Estas cadenas lineales son las responsables por la rigidez del material, y debido al carácter saturado, serian también responsable por la alta resistividad eléctrica.

Angus y Jansen [11] propusieron para las películas $a-C:H$ un modelo basado en las teorías de red covalente aleatorias de Philips [17] y Thorpe [18]. Una red covalente aleatoria se dice totalmente vinculada cuando el número de vínculos por átomos es igual al número de grados de libertad mecánicos por átomos. Partiendo de los números de vínculos característicos y de la concentración (coordinación 4-carbono sp^3 ,

coordinación 3-carbono sp^2 y coordinación 1-carbono sp^1 y átomos de hidrogeno), y fijando el número de vínculos, Angus y Jansen obtuvieron las relaciones entre la fracción atómica del hidrogeno X_H y el número de coordinación medio (m), y entre X_H y la razón entre las ligaciones sp^3 y sp^2 de la red o relación sp^3/sp^2 óptima para cada concentración de hidrogeno. Película con fracción atómica de hidrogeno entre 0.5 y 0.6 poseerían estructuras con número medio de coordinación próximo al valor teórico (2.28-2.17) en lo cual están equilibrados los efectos de estabilización debido los enlaces atómicas y los efectos de desestabilización debido a las energías de tensión (causada por las vibraciones y por las distorsiones angulares de las ligaciones). Este número de coordinación es alcanzado por la incorporación de hidrogeno y por la presencia de carbono de enlace trigonalmente (sp^3) en la red de carbono. La teoría predice un intervalo de la fracción atómica de hidrogeno ($0.167 < X_H < 0.615$), fuera del cual, una red de hidrocarbonatos aleatorios completamente vinculada no puede existir, pues si $X_H < 0.167$ la red será súper vinculada, y si $X_H > 0.615$ la red será subvinculada.

La figura 2.8 muestra el diagrama de las fases ternarias para la composición y microestructura de películas $a-C:H$. La región achurada es la región donde las películas no pueden ser depositadas. Los símbolos sólidos representan medidas de la composición de películas de carbono y hidrogeno [20].

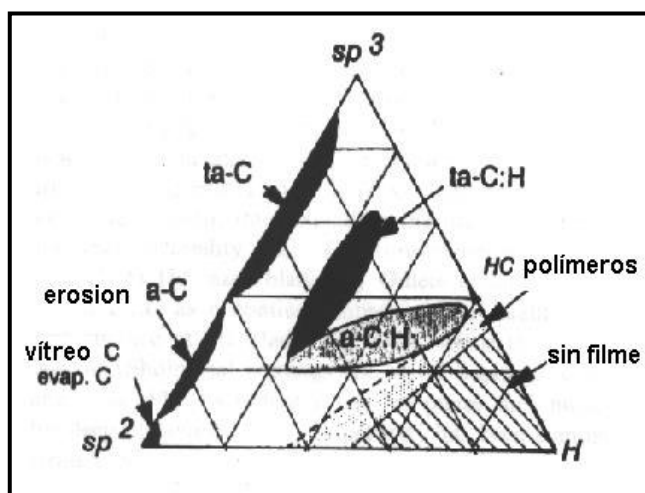


Figura 2.8. Diagrama de fase ternaria de carbono y hidrogeno compuesto de coordenadas sp^3 y sp^2 de átomos de un sistema de carbono y hidrogeno [20].

2.7.1.a Módulo elástico

Todos los objetos son deformables. Por eso es posible mudar su forma y tamaño, o ambos, aplicando fuerzas externas. Aún que estos cambios sea observadas como deformaciones en grande escala, las fuerzas internas que resisten la deformación son debidas a las fuerzas de corto alcance entre átomos. La tensión es una cantidad proporcional a la fuerza de deformación o la fuerza externa por área de sección transversal que actúa en un objeto. Por lo tanto, para tensiones muy pequeñas, la tensión es proporcional al esfuerzo que es una medida del grado de deformación. La constante de proporcionalidad depende mucho del material que se está deformando y de la naturaleza de la deformación. Esta constante es llamada de módulo elástico. Cuando fuerzas son aplicadas en las superficies de un cuerpo, ellas actúan directamente en los átomos de la superficie. Las fuerzas son transmitidas indirectamente a los átomos internos de la red que es, por lo tanto, distorsionada por la tensión aplicada.

En el modelo de dos fases de la red, que consiste de aglomerados de enlace tipo π dispersados en una segunda fase cuya mayoría de enlace es de la fase sp^3 altamente ínter cruzadas. El bajo módulo elástico de películas $a-C:H$ comparado al del diamante sirve para enfatizar que la coordinación de $C-C$ y $a-C:H$ es aun relativamente baja. Este material tiene la mayoría de átomos de carbono en hibridización sp^2 , cerca de 50% de sp^3 y hidrogeno. Su rigidez se origina principalmente por sus sitios sp^2 . Una red puro de fase sp^2 con la longitud de enlace 1,42 Å, tiene un módulo elástico, cuyo valor equivale a 30% del diamante, cuyo valor es 442 GPa. El módulo máximo observado es de 45% de este valor.

2.7.1.b Dureza

La dureza es un parámetro de alta relevancia para aplicaciones tecnológicas de películas finas. La dureza puede estar relacionada a altas energías de cohesión, cortos enlaces químicos y a un alto grado de enlace covalente. La dureza de una película no es solamente determinada por la magnitud de las fuerzas de interacción, más también por

los mecanismos de formación. Por lo tanto, el valor de la dureza puede variar también con la microestructura y con otros constituyentes estructurales como impurezas, defectos y porosidad. La medida de la dureza, que es un parámetro macroscópico, es realizada medidas de dureza, con la diferencia de la prueba de indentación, esta prueba se determina la fuerza ejercida sobre una superficie plana (base del penetrador) mayor que el cuerpo de la pieza de ensayo. Este permite medir la resistencia del material las deformaciones mecánicas a través de su superficie. Para películas finas, la dureza puede ser medida correctamente solamente después de haber sido llevado en cuenta los efectos de la profundidad de la indentación. Para eliminar los efectos del sustrato en la medida de la dureza, la razón entre la profundidad de indentación y la espesura de la muestra es limitada al valor crítico de 0.2.

La dureza en películas $a-C:H$ es de apenas 15% a 20% de la dureza del diamante, porque representa entre 20% a 50% de la fase sp^2 y 20% a 60% de átomos de hidrogeno.

La medida de la dureza en películas de $a-C:H$ debe asegurar que la profundidad de la indentación no exceda 20% del espesor de la película y debe permitir la recuperación elástica. El límite en la profundidad de indentación es necesario porque el sustrato tiene frecuentemente una dureza más baja de que la de la película. Por otro lado, si la penetración fuera demasiado pequeña, algún error aparece por causa de la deformación de la punta del indentador. El ejemplo extremo es del jebe que tiene aparentemente la dureza elevada porque la indentación en ella se recupera totalmente. Muchas medidas de la dureza en películas $a-C:H$ contienen este error, dando valores de hasta 60 GP para este tipo de película. La dureza verdadera es encontrada estimando el área en la condición de carga contra la profundidad del corte en la línea central del desplazamiento. La recuperación elástica es significativa en algunos sólidos covalentes. Los valores corregidos de la dureza son típicamente 30% de los valores no corregidos. La razón entre la dureza H y el módulo elástico es aproximadamente: $H/E \cong 0.1$. Esta escala puede variar de acuerdo con cambios de los enlaces que ocurren en las películas $a-C:H$ y los cambios de la relación de Poisson.

2.7.1.c Tensión interna

Durante la deposición de la película existen dos manifestaciones de tensión interna, que pueden ser compresiva o tensiva. Para determinar estos tipos de tensiones en películas utilizamos la fórmula de Stoney [21]:

$$\sigma = \frac{Eh^2}{6(1-\nu)t} \left(\frac{1}{R_f} - \frac{1}{R_i} \right) \quad (2.1)$$

Donde, E es el modulo de Young del Si (equivalente a 112.4 GPa) [22], ν es la razón de Poisson del Si (0.42), t es el espesor de la película, R_i y R_f son los rayos de curvatura inicial y final del substrato respectivamente y h es el espesor del substrato. Esta fórmula tiene validez solamente cuando la tensión en la película no excede el límite plástico.

Durante el crecimiento de la película se desenvuelve la tensión interna, ya sea por causa de la expansión térmica, o tensiones intrínsecas debido a la presencia de impurezas, de un ordenamiento o reordenamiento estructural, cualquier mecanismo que tenga rearrreglo atómico permite el desenvolvimiento de tensiones internas elevadas. La tensión interna no es función del espesor de la película y puede ser medida por la técnica de deflexión del substrato o por medidas de difracción de Rayo-X, este último en el caso de muestras cristalinas o policristalinas.

El problema principal de las películas de $a-C:H$ es que ellos generalmente tienen una mayor tensión intrínseca. Esto limita la adherencia de las películas más espesos en algunos substratos donde no es formada una capa adhesiva, como en el caso del silicio, en que es formada una capa de SiC en la interfase. El problema de adherencia de las películas finas sucede cuando la tensión interna excede a un valor crítico. La adherencia es una medida empírica en la prueba de raspadura con una punta de aguja a través de un aumento continuo de la fuerza normal hasta que la película comienza a descarsarse para una cierta carga, llamada de carga crítica.

2.7.2 Propiedades tribológicas

La tribología consiste en el estudio de la adhesión, fricción, desgastes, erosión, lubricación, etc. Para la ingeniería existen tres puntos importantes que relacionan el comportamiento tribológico de materiales que pueden ser distinguidos basado en las magnitudes relativas de la fricción y desgastes:

- a) Cuando la fricción y desgaste es ambos bajos, como ocurre en aplicaciones en engranajes, ejes, etc.
- b) Para fricción elevado y el desgaste bajo, esta combinación de propiedades es utilizada para transmitir potencia, como en la embrague.
- c) Fricción es bajo y el desgaste alto, este caso es la situación que prevalece durante el proceso de remover el material tales como mecanismos, de corte y de trituración.

2.7.2.a Fricción

El estudio de la ingeniería de superficie caracteriza los materiales por su rugosidad y por la densidad de picos o asperezas con una dada distribución de las alturas. La superficie puede ser caracterizada por los contactos de los picos de la aspereza, o la suma total de éstos tipos de contacto de áreas localizadas, lo cual representa la real área de contacto entre las superficies. El mayor contacto entre las superficies genera un aumento de la fricción por causa del desgaste abrasivo, corrosión de la superficie, debido al aumento de contacto entre dos superficies. Las superficies de materiales pueden ser gases, fluidos (óleo), o camada de sólido lubricantes como el grafito, metales, revestimientos de cerámicas, etc. La fricción es originada por contactos entre las superficies de dos cuerpos, al ser aplicado una fuerza tangencial en la superficie de contacto. Ellas están gobernadas, en escala macroscópica por las leyes empíricas, llamadas de leyes de Amonton. Este fenómeno es mucho complicado y dependen fuertemente del estado de la superficie en contacto, como el grado de pulimento, oxidación, lubricantes y humedad.

Una importante serie de aplicaciones envuelve la lubricación seca de partes en movimientos donde la lubricación por fluidos no es posible, esto es, a altas y bajas

temperaturas o presiones. Películas finas con baja fricción, compuestos de calcogenitos, óxidos, fluorados, o carbono son usados, como por ejemplo el MoS_2 , que es un lubricante sólido y puede ser depositado, por ejemplo, por la técnica de erosión catódica con blanco de MoS_2 e un ambiente que o no contiene H_2S . Existen básicamente tres regímenes de fricción, siempre en escala macroscópica. En cargas bajas, la fricción ocurre por el mecanismo de la adhesión, el contacto es elástico y no deja ninguna raspadura permanente. En cargas moderadas, la deformación de la superficie por raspadura es permanente. Para cargas elevadas, se produce una total ruptura y deformaciones en la superficie. El diamante, tiene un bajo coeficiente de fricción, debido a una combinación de su módulo elástico elevado y de su baja adhesión. La adhesión baja es debida a la pasivación de su superficie con enlaces estables de $C-H$. Películas $a-C$ y $a-C:H$ deben tener el comportamiento de fricción similar al diamante, mas el coeficientes de fricción absolutos más elevados, porque tiene la adhesión baja, y pequeño módulo elástico y superficies pasivadas. El atrito bajo de $a-C:H$ en circunstancias secas es consistente con este comportamiento, mas es difícil de esclarecer la dependencia con la humedad [23].

Prioli y colaboradores [24] estudiaron la rugosidad y la fricción de las películas $a-C:H$. Al incorporar nitrógeno en la microestructura de estas películas, se tiene como resultado que la rugosidad aumenta. El coeficiente de atrito es medido por Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) es constante al variar en la incorporación de nitrógeno de 0 a 11 at.%. En ambos casos, el resultado es proporcional a la fracción de ligaciones de carbono sp^2 .

Las propiedades de fricción y películas $a-C:H$ depositados a partir de etileno fueron estudiados por Enke y colaboradores [25]. El coeficiente de fricción aumenta fuertemente con la humedad atmosférica, de valores de 0,001 en ultra-alto vacío para 0,30 en la humedad relativa de 100% [26]. Existe también una dependencia del coeficiente de fricción en la película $a-C:H$ con la caracterización de hidrogeno.

2.7.2.b Desgaste

El desgaste es definido como la progresiva remoción del material durante el movimiento relativo. Varios mecanismos pueden ser identificados para caracterizar el desgaste de las superficies, tales como la adhesión, la abrasión y el triboquímico. El desgaste adhesivo ocurre por el contacto adhesivo con la aspereza y con el aumento de la tensión localizada de las dos superficies en contacto. Si el enlace fuera débil, no ocurre ningún tipo de desgaste. Si el enlace de contacto fuera fuerte, ocurren raspaduras en el material más débil, transfiriendo el material a la superficie más resistente. El desgaste abrasivo ocurre en contactos entre materiales de dureza diferentes. Ocurren surcos, por la micro ruptura o por la deformación plástica local de la superficie más suave. La tasa de desgaste es dada a la extensión de raspadura. El desgaste adhesivo y las tasas abrasivas del desgaste de una superficie varían inversamente con su dureza. El desgaste triboquímico es la forma de desgaste principal en el diamante en el medio ambiente. Ocurre en velocidades elevadas con aumento gradual en el coeficiente de fricción que calienta la parte de contacto, convirtiendo el diamante en grafito y lo oxida formando CO_2 , principalmente en contacto con el acero donde el ferro actúa como catalizador de esta transformación. Un grande número de testes de desgaste fueron realizados en películas de carbono amorfos hidrogenados. El desgaste abrasivo fue observado en películas $a-C:H$, cuando la tasa de desgaste varía inversamente con su dureza. La tasa del desgaste abrasivo de la película $a-C:H$ aumenta por un factor de casi 10 en cuanto la dureza cae con la concentración de hidrogeno variando de 0 a 60%, lo que es consistente con las expectativas [27].

Capítulo 3: Deposición de las Películas de $a\text{-C:H}$, $a\text{-C:H(N)}$ y $a\text{-C:H(F)}$

El objetivo este capítulo es describir el procedimiento para la deposición de las películas finas de carbono amorfo hidrogenado $a\text{-C:H}$, carbono amorfo hidrogenado nitrogenado $a\text{-C:H(N)}$ y carbono amorfo hidrogenado flúor $a\text{-C:H(F)}$ utilizando la técnica de crecimiento de películas finas (PECVD), fueron depositados en sustratos de Si orientados (100), variando los parámetros, presión parcial y la concentración de los gases precursores de CH_4 puro, y diferentes mezclas de gases de $\text{CH}_4 - \text{N}_2$ y $\text{CH}_4 - \text{CF}_4$.

Películas depositadas con 100% de metano forman películas “*diamond-like*” $a\text{-C:H}$ y el aumento de nitrógeno al plasma resulta la incorporación de nitrógeno en la red amorfa formando así un nuevo compuesto, $a\text{-C:H(N)}$, de la misma forma con la incorporación del flúor, formamos compuestos $a\text{-C:H(F)}$.

Durante el crecimiento de la película de $a\text{-C:H}$ ocurren varias reacciones en el plasma de CH_4 , impacto de electrones, reacciones neutro-neutro e reacciones ión-neutro. Radicales CH_3 son las especies primarias de estas reacciones. Con ellas es posible formar moléculas de C_2H_6 debido a la recombinación de radicales CH_3 . Las moléculas C_2H_6 pueden ser descompuestas con mucha facilidad por impacto de electrones en radicales C_2H_5 . Dado el largo tiempo de vida, comparado con otros radicales, CH_3 e C_2H_5 deben ser las principales especies para la deposición de película [1].

Las películas $a\text{-C:H(N)}$, son importantes por tener varias propiedades de interés, tales como, alta dureza [2,3], bajo coeficiente de fricción [4], transparencia a la luz infrarroja [5,6], químicamente inerte [5] y propiedades ópticas que dependen de la concentración de nitrógeno de la película [6,7]. En muchos estudios sobre película de $a\text{-C:H(N)}$, es informada la debilitación de enlace CH debido a la incorporación de nitrógeno, teniendo como resultado la pérdida de hidrógeno [8]. Además de eso, un incremento en el grado de desorden es observado [3,9]. Freire e colaboradores [2,3] encuentran una dureza en torno de 21 GPa para la película de $a\text{-C:H}$ y $a\text{-C:H(N)}$. Por lo tanto, la dureza de películas de $a\text{-C:H(N)}$ investigado por

Martino y colaboradores [8] supera a las películas de $a-C:H$. Por otro lado, la dureza encontrada por otros investigadores sustancialmente menor que 20 GPa [10,11]. Schwan y colaboradores [10] atribuyen este resultado, al incremento de contenido de nitrógeno formando enlaces tipo $C \equiv N$ en la red de la película. Las películas $a-C:H(F)$ son importantes por sus propiedades, eléctricas, dieléctricas, mecánicas y tribológicas, ya mencionadas en el capítulo 1.

3.1 Deposición de las Películas

Las películas de $a-C:H$, $a-C:H(N)$ y $a-C:H(F)$ estudiados en este trabajo fueron crecidos por medio de la técnica de Deposición Química en Fase Vapor Asistida por Plasma (PECVD) de radio-frecuencia auto polarizado de 13.56 MHz en atmósfera compuesta de CH_4 puro de mixtura de CH_4-N_2 y CH_4-CF_4 . Las películas fueron depositadas en un sustrato de silicio orientado (100) cuya resistividad es de la orden de $20 \Omega \cdot cm$.

El sistema de deposición constituido básicamente por una cámara de vacío de acero inoxidable de 30 cm de diámetro interno e 35 cm de altura, que viene a ser el electrodo a tierra (ánodo), y el otro electrodo (cátodo) donde son montados los sustratos, de cobre, refrigerado con agua con un diámetro de 3 pulgadas. El sistema puede ser bombeado hasta una presión de base de 10^{-6} Torr, por medio de un sistema de bombeamiento compuesto de dos bombas mecánicas y una bomba difusora. La admisión de los gases, es realizada por dos canales independientes en la cámara de deposición, fue controlado por controladores de flujos debidamente calibrados para cada gas.

La alimentación eléctrica del electrodo es realizada por una fuente de radio-frecuencia, operando en el ánodo, de 13.56 MHz e 600 W de potencia con cazador automático de impedancia. Para evitar el calentamiento de los sustratos durante la deposición y así minimizar las tensiones residuales de origen térmico, el cátodo fue refrigerado con agua potable a temperatura de ambiente, la figura 3.1 muestra la foto del sistema de deposición utilizado. Este reactor se encuentra en el laboratorio del acelerador Van De Graaff (Laboratorio de Revestimientos Protectores).

Los substratos antes de ser recubiertos sufrieron un proceso de limpieza de la superficie con la finalidad de retirar la capa superficial de óxido de silicio nativo con el siguiente procedimiento:

- a) Exposición en ultra-son en baño de acetona P.A. durante 10 minutos.
- b) Lavado instantáneo en agua no ionizada.
- c) Inmersión en solución de HF a 10% durante 40 segundos.
- d) Secado con chorro de nitrógeno súper-seco.

Los substratos de silicio después de limpiarlos, fueron fijados en el cátodo por medio de grapas de acero inoxidable, estas grapas dejan recubiertas una parte del substrato con la finalidad de generar una abertura en la frontera de la región libre y recubierta, de modo que permita la medida del espesor de la película depositada. La cámara fue cerrada y sometida al bombeo hasta conseguir una presión de la orden de 10^{-6} Torr con la finalidad de remover impurezas del interior de la cámara. El control del flujo de gas controla tanto las presiones parciales como la presión total. Los gases son inyectados en la cámara utilizando controladores de flujo MKS. Una vez estabilizada la atmósfera de deposición se inició la descarga y se ajustó la potencia deseada. La presión total fue medida con un manómetro capacitivo (Baratron) MKS.

Se hizo la deposición de dos series de películas, para la primera serie la presión parcial del N_2 fue variando de 0% a 50%, manteniendo constante la tensión de auto polarización a -350 Voltios, el flujo total en la cámara de deposición es de 3 sscm, la presión en la cámara de deposición fue mantenida a 10Pa, la potencia de la fuente para generar la tensión de auto polarización se varió de 37 W a 38 W con un error de ± 1 . Para la Segunda serie la tensión de auto polarización fue mantenida constante a -350 Voltios, cuando la presión parcial del CF_4 varía de 0% a 80% a una potencia de la fuente para generar la tensión de auto polarización de 27 W a 31 W con un error de ± 1 W, ver la tabla III y IV, el tiempo de deposición fue de 30 a 60 minutos, las películas estudiadas con un espesor de 120 a 2,000 nm medidos con el perfilometro de aguja, Dektak III que se encuentra en el laboratorio de Nanoscopia. Durante la deposición de las películas puede haber una reacción química con la mixtura de los gases CH_4 y CF_4 , formando ácido fluorídrico (HF), que es muy reactivo. Para el caso de las películas conteniendo fluor fue

necesario hacer una deposición de una capa de película de $a-C:H$ con 10 nm de espesura para aumentar la adhesión de la película con flúor en el sustrato. Esta capa fue necesaria, porque el flúor no permitía la formación de la capa SiC en la interfase del sustrato como ocurre en las películas de $a-C:H$. Esta capa permitió la adhesión de la película al sustrato, este problema se resolvió utilizando una capa de amortiguamiento (“buffer”). Las condiciones de deposición de esta capa fueron: presión = 10 Pa, flujo = 3 sccm de $a-C:H$, $V_b = -350$ V. Las películas sin esta capa “buffer” se levantaban en el instante en que se rompe el vacío de la cámara de deposición.

<i>Flujo (sccm)</i>		PN ₂ (%)	Potencia (W)
<i>CH₄</i>	<i>N₂</i>		
3	0	0	37
2.4	0.6	20	37
1.8	1.2	40	38
1.5	1.5	50	38

Tabla I. Composición de la atmósfera precursora para la primera serie de deposición. depositado a 10 Pa, $V_b = -350$ V.

<i>Flujo (sccm)</i>		PCF ₄ (%)	Potencia (W)
<i>CH₄</i>	<i>CF₄</i>		
3	0	0%	27
2.3	0.7	23%	27
1.5	0.5	50%	28
1	2	67%	28
0.7	2.3	77%	29
0.6	2.4	80%	31

Tabla II. Composición de la atmósfera precursora para la segunda serie de deposición. depositado a 10 Pa, $V_b = -350$ V.

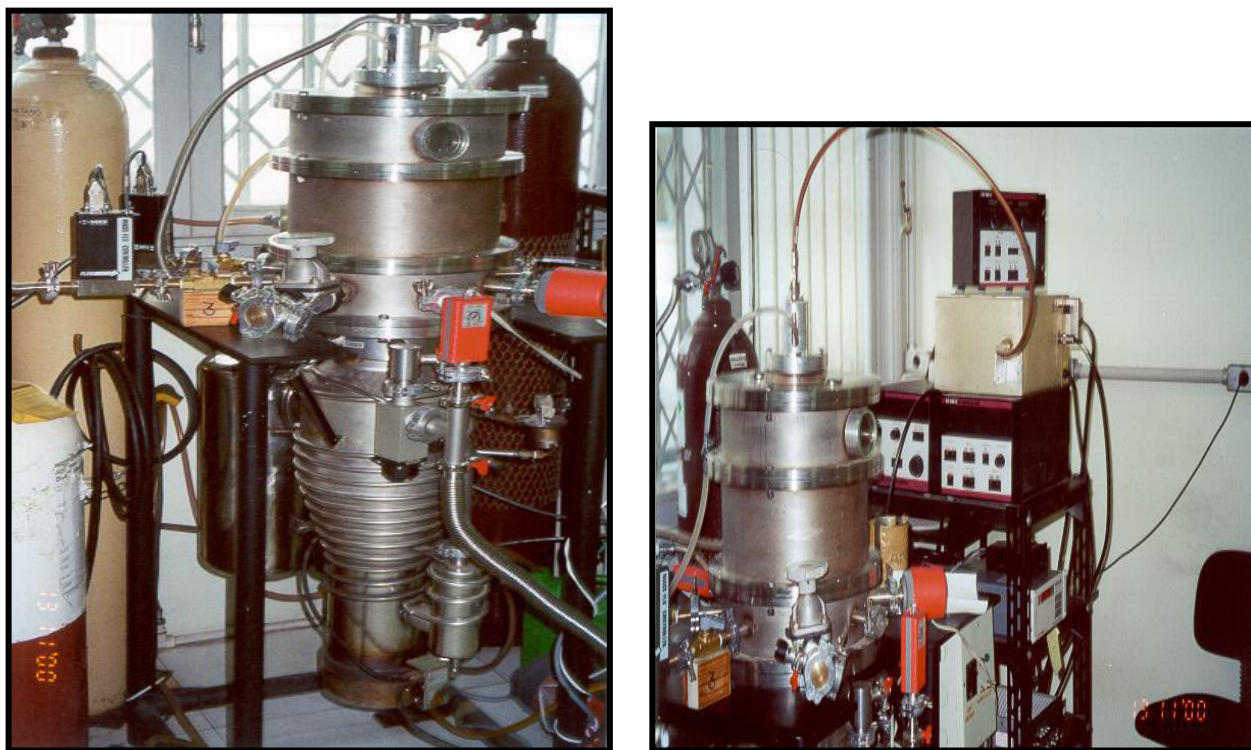


Figura 3.1. El sistema de deposición del Laboratorio de Revestimientos Protectores del Laboratorio Van De Graaff del Departamento de Física da PUC-Rio.

3.2 Tasa de deposición y composición química de las películas $a-C:H$ $a-C:H(N)$ y $a-C:H(F)$

3.2.a Tasa de deposición

La tasa de deposición de las películas de $a-C:H$, $a-C:H(N)$ y de $a-C:H(F)$ fue determinada, dividiéndose la espesura de la película por el tiempo de deposición. El espesor fue medido con un Stylus perfilometro (DEKTAK III, Veeco Instrumentos, Sloan technology). Durante la deposición una parte del sustrato no fue recubierta con grapas metálicas de fijación, formando una abertura en la película.

La composición de las películas es determinada por la técnica de caracterización de Análisis de Rayos de Iones (IBA), combinando la densidad atómica de área y el espesor de la muestra, determinado por un perfilometro Stylus.

En la figura 3.2, presentamos la incorporación de nitrógeno y el fluor para diferentes mixturas de gases, incrementando la presión parcial de N_2 y CF_4 , como es mostrado en la figura. Para el caso de filmes $a-C:H(N)$ la incorporación de nitrógeno ocurre a expensas del contenido de carbono de la película, la concentración de hidrogeno permanece constante ~ 20 at.% [16,37], en el caso de película $a-C:H(F)$ la incorporación del flúor ocurre a expensa del contenido del hidrogeno, con un decrecimiento de 15 a 1 at.%, de la presión parcial considerado en la figura 3.2, para él limite de la incorporación de N y F existen diferentes razones y puede ser comprendido con la ayuda de la figura 3.2, donde la tasa de deposición de $a-C:H(N)$ y $a-C:H(F)$ son graficados en función de la presión parcial y muestra una dependencia. La tasa de deposición presenta un decrecimiento cuando la presión parcial para N_2 incrementa, mientras para la tasa de deposición de películas $a-C:H(F)$ incrementa cuando la presión parcial de CF_4 también incrementa de 0% a 80%. Para una presión parcial mayor que 80% de CF_4 , en la deposición de películas ocurre erosión en el substrato. En la deposición de las películas $a-C:H(N)$ y $a-C:H(F)$, la potencia aplicada en el plasma es constante.

La tasa de deposición es reducida debido ala incorporación del nitrógeno observado en la deposición de películas $a-C:H(N)$ que es atribuido al proceso “sputtering” químico debido a la energía de bombardeo de los iones N_2^+ en el crecimiento de películas en la superficie [12].

El bombardeo de iones de baja energía N_2^+ del carbono amorfo puro tiene como resultado la remoción de átomos de carbono, a una tasa de 0.5 átomo de carbono por iones N_2^+ [13]. Taradov y colaboradores [14], consideran en el proceso de simulación de análisis por rayos de iones de películas carbono-nitrógeno, existe la posibilidad de evaporación de N_2 durante el crecimiento de la película. Este proceso también ocurre con la incorporación de átomos de nitrógeno en la subsuperficie favoreciendo el enlace

N-N con átomos de nitrógeno en las películas. También en la deposición ocurren otras especies volátiles como el CN. Este proceso es más probable que ocurra debido a la condición de deposición que resulta un incremento del contenido de N, reduciendo de esta forma la tasa de deposición. Por lo tanto, el crecimiento cinético de películas de carbono amorfo hidrogenado nitrogenado puede ser modelado como una competición entre la agregación y la erosión resultando diferentes especies de crecimiento de la película en la superficie.

El incremento de la tasa de crecimiento de películas $a-C:H(F)$ con el incremento de la presión parcial CF_4 puede ser explicado enseguida: el crecimiento de películas $a-C:H(F)$ es mantenido debido a la adsorción física ("*physisorption*") de radicales de hidrocarburo dentro la superficie por absorción química ("*chemisorption*") de tales radicales inducido por proceso energético tal como el bombardeo de iones. Con el incremento de la presión parcial CF_4 , la concentración de hidrogeno en el plasma decrece juntamente con el incremento del fluor. Átomos de fluor, por el proceso de erosión química reaccionan con los enlaces de hidrocarburo en la superficie formando radicales volátiles de HF creando de esta forma enlaces pendientes en la superficie [15]. Por esta razón, con aumento de la concentración de CF_4 , existe la probabilidad de adherencia de radicales hidrocarburo en la superficie. Basado en el aumento de la PCF_4 , también aumenta la probabilidad para la formación de grandes moléculas en la fase de gas debido a la aglomeración de radicales CF_x [16] providenciando un nuevo camino para la formación de películas con fluor encima del límite de formación que puede ser radicales de hidrocarburo impidiendo que el fluor induzca un proceso "etching" con el substrato, que ocurre a partir de presión parcial encima de $CF_4 > 80\%$.

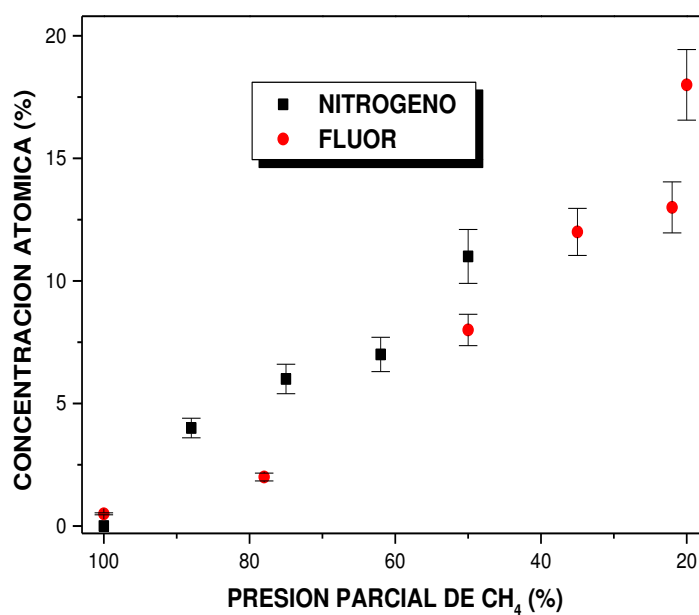


Figura 3.2. Concentración atómica de N y F en películas $a-C:H(N)$ y $a-C:H(F)$ en función de la presión parcial del metano. La presión parcial es de 10 Pa.

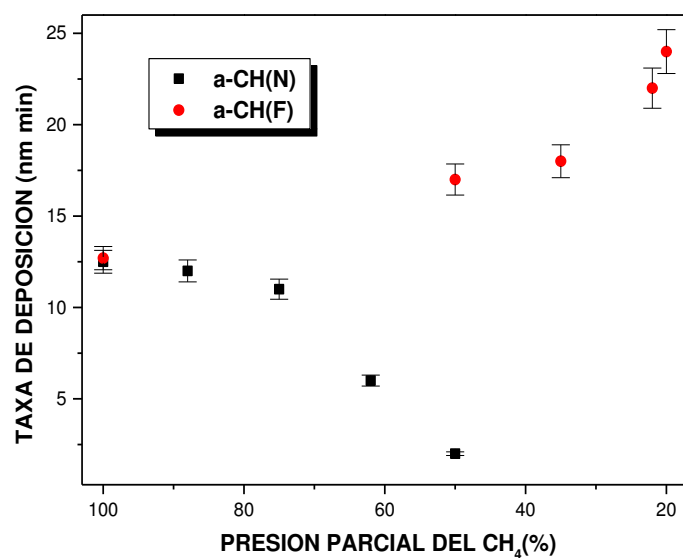


Figura 3.3. Tasa de deposición de las películas $a-C:H(N)$ y $a-C:H(F)$ en función de la presión parcial del metano. La presión total es de 10 Pa.

3.2.b Composición química

Las películas de $a-C:H$, $a-C:H(N)$ y de $a-C:H(F)$ estudiados en el presente capítulo son compuestos por carbono, hidrógeno, nitrógeno y fluor, no siendo observado otros contaminantes. Para caracterizar las películas fue utilizada la técnica de Análisis de Reacción Nuclear (NRA) cuya reacción nuclear es $^{14}N(d,\alpha)^{12}C$ con energía $E_d=1.45$ MeV, que permitió encontrar la concentración de nitrógeno, la cantidad de fluor incorporado fue determinada usando la reacción nuclear $^{19}F(p,\alpha\gamma)^{16}O$, con una energía de rayos de protones de 880 Kev. En la tabla I observamos que cuando aumentamos la concentración de N en películas observamos que el N esta remplazando al carbono y manteniéndose constante el hidrógeno, mientras que en la tabla II, a medida que aumentamos la concentración del flúor en la película, disminuye la concentración del hidrógeno, permaneciendo constante la concentración del carbono. Para determinar la concentración de hidrógeno fue necesario utilizar a técnica de análisis ERDA, con un rayo de He^+ con energía de 2.2 MeV, el detector posicionado a 30° y la muestra a 75° con relación al rayo de iones, y para encontrar la concentración de carbono fue utilizado la técnica de RBS, utilizando un rayo de He^+ con energía de 2 MeV con incidencia normal a la muestra. En la tabla III y IV observamos las composiciones típicas de las películas.

<i>Presión parcial de N₂ (%)</i>	C at. %	N at. %	H at. %	<i>Densidad (átomo/cm³)</i>
50%	69	11	20	1,4 x 10 ²³
40%	72	8	20	1,4 x 10 ²³
20%	74	6	20	1,4 x 10 ²³
0%	80	-	20	1,4 x 10 ²³

Tabla III. Composición química de las películas $a-C:H$ y $a-C:H(N)$, depositados a 10 Pa, $V_b = -350$ V.

<i>Presión parcial de CF₄ (%)</i>	C at. %	F at. %	H at. %	<i>Densidad (átomo/cm³)</i>
0%	85	0	15	1,3 x 10 ²³
23%	85	1	14	1,3 x 10 ²³
50%	80	8	12	1,3 x 10 ²³
67%	80	12	8	1,4 x 10 ²³
77%	80	14	6	1,1 x 10 ²³
80%	80	19	1	1,1 x 10 ²³

Tabla IV. Composición química de películas $a-C:H(F)$, depositado a 10 Pa y $V_b = -350$ V.

Capítulo 4: Modificación de la microestructura de películas carbono amorfo hidrogenado ($a-C:H$)

En éste capítulo se presenta el estudio desarrollado para obtener películas finas modificadas, incorporando átomos de fluor y nitrógeno en su microestructura en películas $a-C:H$, fueron sintetizadas las películas finas de carbono amorfo hidrogenado nitrogenado y películas finas de carbono amorfo hidrogenado flurinado, utilizando diferentes tipos de composición tanto en la mixtura de gases de CH_4+N_2 y CH_4+CF_4 , utilizando la técnica de Deposición Química en la fase de Vapor asistida por plasma, llamada PECVD (*“plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition”*), la deposición de las películas fue efectuado en substrato de silicio de orientación (100), para diferentes valores de presión parcial en los diferentes compuesto de gases. Las películas sintetizados tienen un espesor de 1,500 a 2,000 nm, también se realizó el estudio de sus propiedades mecánicas de las películas finas $a-C:H(N)$ y $a-C:H(F)$.

4.1: Técnicas de caracterización

La complejidad estructural de las películas de carbono amorfo hidrogenado ($a-C:H$) exige el empleo de diversas técnicas de caracterización de tal modo obtener una información completa de la estructura de estos tipos de películas, en el caso contrario, se puede cometer grave errores de interpretación, para eso utilizamos diversas técnicas de caracterización, como la Espectroscopia de Retroceso Ruterford (RBS), para determinar la composición de las películas, Análisis por Detección de Retroceso Elástico (ERDA) para determinar la medida de concentración de hidrogeno en las películas, Análisis de Reacción Nuclear (NRA) para determinar la cantidad de fluor y nitrógeno, perfilometria para determinar el espesor y la tensión interna de las películas, que juntamente con la técnicas de rayos de iones, determinar la densidad de las películas, la espectroscopia Raman para determinar la amorficidad del material estudiado y el XPS para determinar el enlace química de los materiales. Se hará una

breve descripción de cada uno de estas técnicas de caracterización de las películas $a-C:H$ utilizada.

4.1.1 Perfilometria

Al deslizar o al hacer contacto con una punta de diamante sobre una determinada superficie de una película delgada determinamos el perfil de la misma. La punta acompaña la topografía da superficie de la película, ya sea subiendo o descendiendo, con relación a su posición de equilibrio.

El estudio de la perfilometria permite determinar el espesor de la película al hacer la medida del degrado formado entre el substrato y el filme depositado. Eso nos permite realizar las medidas de la tasa de deposición o de la erosión. En nuestro caso fue realizadas las medidas de la tasa de deposición y de la erosión de películas tanto de $a-C:H$ como de películas $a-C:H(N)$ y de $a-C:H(F)$. El instrumento que utilizamos es llamado de perfilometro, que también nos permite hacer las medidas de curvatura del substrato antes y después de la deposición para determinar a tensión interna de las películas. Esa tensión puede ser compresiva o tensiva dependiendo de como varia el radio de curvatura del substrato. En ambos casos, esa tensión lleva a una alteración en la curvatura inicial del substrato. Utilizamos la formula de Stoney [1], ya reportada en el capítulo 2, para determinar a tensión interna de las películas estudiados en esta tesis. Para determinar las tasas de deposición de las películas, se toma el valor del espesor de la película y se divide por el tiempo utilizado en la deposición.

4.1.2 Espectroscopia de Retroceso Rutherford (RBS)

En el presente trabajo se utilizó la técnica de caracterización RBS, con la intención de determinar de modo cuantitativo la concentración de cada uno de los elementos presentes en la película y también para determinar su densidad.

Esta técnica es caracterizada por el bombardeo de un haz de iones, principalmente de H_e^+ , con energía bien determinada en la muestra. Estos iones al

incidir en la superficie del material pueden retroceder. La energía de esos iones después de retroceder depende de la masa de los elementos presentes en las muestras y de la geometría de detección utilizada. Los iones, inicialmente con una energía E_0 y de masa M_1 , al colisionar con los átomos de masa M_2 en la muestra a ser analizada pueden sufrir una dispersión en un campo de fuerzas central entre dos masas puntiformes con carga positiva. Se puede calcular la razón entre la energía de la partícula dispersada E_1 y la energía inicial E_0 en el caso de una colisión elástica, esta razón es llamada de factor cinemática (K_M) y es calculada según la ecuación 4.1 o sea, midiendo la energía inicial de los iones, y la energía de los iones después de la dispersión y sabiendo el ángulo del detector con relación al rayo y la masa del rayo de los iones, podemos determinar la masa M_2 de elemento en la muestra.

$$K_M = \left[\frac{\left(1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \right)^2 \cdot \sin^2 \theta \right)^2 + \left(\frac{M_1}{M_2} \right) \cdot \cos^2 \theta}{1 + \frac{M_1}{M_2}} \right]^2 = \frac{E_1}{E_2} \quad 4.1$$

Un análisis de localización en profundidad del material puede también ser efectuado a partir de esta técnica de RBS. Los iones al atravesar al material pierden energía cinética debido al poder de frenado del material: cuanto más profunda es la penetración, más energía será perdida. Esto en un espectro de RBS es visto como un desplazamiento con relación a la energía en que normalmente sería observado el elemento en el caso el mismo estuviera en la superficie de la muestra. Este desplazamiento nos permite determinar el espesor de una capa de algún material en el caso que conocemos su densidad. En nuestro caso el espesor fue determinada por perfilometría, esto nos permitió obtener la densidad de la muestra. Dos partículas inicialmente con energías idénticas, al atravesar un material pueden tener una pequeña diferencia en la energía al ser dispersadas después que atravesaran una misma capa de la muestra, indicando las cuentas en dos diferentes canales para una misma profundidad en el interior de la muestra. Cuanto más profunda es la región, mayor será la dispersión. Empleando un

detector conectado a un contador multicanal puede ser detectado y haciendo cuentas de las diferentes energías retrocedidas para las diferentes masas y profundidades del blanco y con eso obtener los espectros, para posterior análisis con el programa de simulación RUMP.

4.1.3 Análisis por Detección de Retroceso Elástico (ERDA)

De la misma manera que en análisis por RBS, la técnica de análisis ERDA también utiliza un haz de iones de H_e^+ . Para este caso es efectuada la detección de los protones dispersados a ángulos delanteros. Es posible a través de esa medida obtener la concentración absoluta de hidrógeno presente en las películas. A concentración de hidrogeno presente en la película es determinada comparando resultados obtenidos por una muestra padrón.

4.1.4 Espectroscopia de Fotoelectrones Inducida Por Rayos-X (XPS)

La espectroscopia de fotoemisión de electrones inducida por Rayos-X, XPS, permite cuantificar la composición superficial de las películas. Para eso se irradia la muestra con fotones monocromáticos de Rayos-X de modo de que ellos arranquen electrones de los átomos del material por efecto fotoeléctrico. El balance energético del proceso de fotoemisión puede ser resumido en la siguiente expresión:

$$E_k = h\nu - E_B - \phi \quad (4.2)$$

Donde E_k es la energía con que el electrón abandona el átomo, $h\nu$ es la energía del fónon incidente, E_B es la energía de enlace del electrón en el átomo y ϕ es la función trabajo del espectrómetro. Cuando se conoce la energía del fónon incidente y la función de trabajo del espectrómetro es posible obtener la energía de enlace del electrón mediante la medida de su energía cinética después de abandonar el átomo. Estas

energías de enlace son características de cada elemento y permiten identificar los tipos de átomos existentes en el material y el ambiente químico en que ellos están.

En un espectro XPS típico aparecen tres tipos básicos de picos: los debidos a los procesos de fotoemisión de niveles internos, la fotoemisión de niveles de valencia y los picos debidos a transiciones Auger excitados por fotones de Rayo-X. Habitualmente se utiliza la intensidad de los picos de los niveles internos para cuantificar la composición de las películas, pues esta intensidad es directamente proporcional a la cantidad de átomos presentes en la película. Los procesos de cuantificación requieren, en primer lugar, la eliminación de las señales debido a la utilización de la radiación no monocromática, los picos satélites, y posteriormente, de fondos ocasionados por las interacciones inelásticas y debido las excitaciones producidas por la radiación de desaceleración. Para eso se utiliza el método de Shirley, según el cual la altura de la señal del fondo en el punto es considerado proporcional al área del pico medida desde el extremo de baja energía de ligación hasta el punto en que se está obteniendo la señal de fondo. Como último paso tenemos que aplicar un factor de corrección, conocido como factor de sensibilidad, que lleva en cuenta las diferentes secciones de choque de excitación de los diversos niveles de los diferentes elementos existentes en la muestra. Una vez realizadas las correcciones, los espectros están listos para cuantificar la composición de las películas.

Un aspecto importante que tenemos que destacar es el hecho que la información dada por esta técnica procede de las capas más superficiales (al rededor de 3 nm), ya que los electrones excitados en zonas mas profundas de las películas no tiene energía suficiente para abandonar sin sufrir pérdidas energéticas que modifiquen su energía cinética. Estos electrones que sufren colisiones antes de salir de la película son los responsables por parte del fondo observado en los espectros.

Una ventaja de esta técnica es que, además de proporcionar información cualitativa y cuantitativa de la composición superficial, también es capaz de dar datos sobre su ambiente químico ya que estos pueden producir desplazamientos detectables que pueden llegar a varios eV en la energía final de los picos. Estos desplazamientos son muy útiles en la hora de identificar los tipos de enlace químicos presentes en el material estudiado.

4.1.5 Análisis por Reacción nuclear (NRA)

Los análisis por reacciones nucleares en películas envuelven los parámetros fundamentales relativas: la energía de la reacción Q y la energía límite de la reacción E_T (threshold energy). La energía de la reacción Q hace un balance entre las energías cinéticas de los reagentes y productos y de sus masas. Si la energía fuera liberada cuando ocurre la reacción (proceso exoenergético), Q será positivo, por ejemplo, $^{14}\text{N}(\text{d}, \alpha)^{12}\text{C}$ tiene un $Q = 13,6$ MeV. Si fuera necesaria una cantidad adicional de energía para que se dé la transformación de los reagentes en los productos, entonces Q será negativo y tenemos el proceso endoenergético. Por ejemplo, la reacción $^{16}\text{O}(\text{d}, \text{n})^{13}\text{C}$ que tiene $Q = -0,28$ MeV. En el caso de los reagentes y los productos serán los mismos y no estarán en estados excitados, tenemos un proceso elástico y que hace el balance $Q = 0$. Por ejemplo, $^{14}\text{N}(\alpha, \alpha)^{14}\text{N}$. Las colisiones elásticas son la base de la técnica de retroceso Rutherford (RBS).

Para que exista conservación de energía, la suma de las energías cinéticas de los productos debe ser igual a la suma de la energía cinética de la partícula incidente con el Q de la reacción. Si Q fuera positivo, existirá un rendimiento finito igual que las energías de bombardeo muy bajas, aunque el rendimiento fuera ser fuertemente inhibido por la repulsión coulombiana. En el caso en que $Q < 0$, para todas las reacciones, existe una energía de bombardeo mínimo (E_T), bajo lo cual ningún rendimiento es posible. Esa energía umbral es la energía cinética mínima que la partícula incidente debe tener, en el referencial del centro de masa, para que ocurra la reacción, y está relacionada con el valor de Q de la siguiente forma:

$$E_T = E_1 + Q = E_3 + E_4 \quad (4.3)$$

Así, para la reacción $^{12}\text{C}(\text{d}, \text{n})^{13}\text{N}$, que tiene $Q_0 = -0,28$ MeV, donde Q_0 es la energía de la reacción en que todas las partículas están en sus estados fundamentales,

la energía umbral en el caso de bombardeo con deuterones es de 0,33 MeV, en cuanto que si el proyectil fuera el carbono, ella será de 1,96 MeV.

Usualmente, las reacciones utilizadas en análisis de materiales tienen Q positivo. Con rayo de baja energía las reacciones nucleares ocurren apenas con los elementos leves presentes en las muestras. Por lo tanto, como para cada partícula incidente y cada elemento-blanco el Q de la reacción es diferente y como la dependencia de la sección de choque con la energía del rayo incidente es única, para un dado ángulo de detección en una determinada reacción, normalmente es posible determinar la cantidad de un determinado elemento en el material sin que la presencia de otros núcleos ligeros, mismo los sus isótopos, interfieran en los análisis. Como ejemplo, está citado la reacción (p, α) , que para el ^{18}O tiene un $Q = 3,980$ MeV y para el ^{16}O tiene un Q negativo.

Existen dos tipos de regiones que son de interés en las curvas de sección de choque: los platos y las resonancias estrechas. Las primeras permiten la determinación de la cantidad total del elemento en la película delgada analizada, una vez que la sección de choque es prácticamente la misma para todas las regiones de profundidad de la película delgada donde ocurre la reacción nuclear y se consigue detectar sus productos. Por lo tanto las resonancias, ellas permiten determinar la cantidad del núcleo en una delgada de espesor total de la muestra, pues para energías un poco mayores y menores que la energía de la resonancia E_R , la sección de choque decrece muy rápidamente. Así, si el haz incidente tuviera la energía correspondiente la E_R , puede determinar la cantidad del elemento en la capa más externa de la muestra, su superficie. Por otro lado, si la energía del haz incidente fuera aumentada ligeramente la región analizada pasa a ser una región un poco mas profunda. De esa forma, aumentando paso a paso la energía del haz se puede determinar el perfil de concentración del núcleo versus profundidades en la muestra. Otra manera de obtenerse el perfil de profundidad de un determinado elemento en la película es asociando la determinación de la cantidad total de un tipo de núcleo, a través de las reacciones con plató en la curva de la sección de choque, una disolución química paso a paso de la película.

4.1.6 Espectroscopia Vibracional Raman

Es una técnica complementaria a la espectroscopia infrarrojo. Los modos normales que son inactivos no infrarrojo puede ser activo en el Raman y viceversa. En análisis de materiales a base de carbono esta técnica es muy usada pues los enlaces C-C son activos apenas para la dispersión Raman. Un caso especial, cristales de diamante tiene una banda bien característica en 1332 cm^{-1} . La posición y la longitud de esta banda es utilizada como un parámetro para estos tipos de películas. En el caso del carbono amorfo aparecen dos bandas largas alrededor de 1560 cm^{-1} llamada de banda G, que esta relacionada con el grafito y la otra banda en torno de 1350 cm^{-1} llamada banda D relacionada al desorden del material. Otra característica mostrada en los espectros Raman, es en el caso de películas con características poliméricas, por la presencia de un fuerte fondo de luminucencia en los espectros, debido a la presencia de enlace no satisfechas que dan origen a estados en el gap entre las bandas.

4.2 Resultados

La influencia de la incorporación de nitrógeno y flúor en la microestructura de las películas $a-C:H$ es investigada usando diferentes técnicas de caracterización como son: Raman y fotoelectrones de R-X. Para el experimento de dispersión Raman, se emplea un láser de iones de Ar^+ ($\lambda=488\text{ nm}$, potencia =100 mW). El análisis de XPS es realizado usando una estación de ultravacio Omicron basado en un analizador hemisférico (EA125). El espectro de fotoelectrones de C1s en los niveles del núcleo fueron excitado, monitoreado por la radiación de MgK (1253.6 eV), con una radiación de 1eV a 10 eV de energía. El ángulo entre la superficie normal y el analizador de energía de los electrones es de 45° . La determinación de la tensión interna se realiza midiendo la curvatura del sustrato y aplicando la ecuación de Stoney [21]. La dureza es medida en Vicker y es obtenida por 5 gramos durante 15 segundos de microindentación (Shimadzu HMV-2000). Para realizar estas medidas utilizamos películas cuyo espesor es de 1.5 a $2.0\text{ }\mu\text{m}$. Para minimizar el efecto del sustrato de silicio orientado

(100) en la medida de la dureza, mas resultados experimentales podemos encontrarlos en las siguientes publicaciones [2-4].

4.2.1 Modificación de la microestructura de filmes $a-C:H$

La modificación de la microestructura de las películas $a-C:H$ es ilustrada mediante los resultados de la densidad atómica presentados en la figura 4.1, en esta figura graficamos la densidad atómica de las películas depositados en diferentes atmósfera. En la incorporación de nitrógeno y del flúor la densidad atómica permanece constante, igualmente para la incorporación de flúor >15 at.% (correspondiendo a películas $a-C:H(F)$ depositado en una atmósfera CH_4-CF_4 con $\sim 20\%$ a presión parcial del metano), la densidad atómica decrece de 1.3 a $1.1 \times 10^{23} \text{ atm/cm}^3$. Sin embargo este resultado es mas pronunciado para el contenido de flúor aproximadamente ~ 15 at.%, indicando como ocurre la modificación estructural de este tipo de películas.

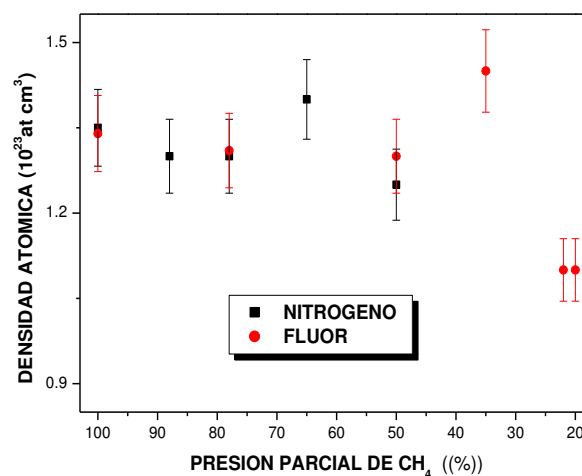


Figura 4.1 Densidad atómica de películas $a-C:H(N)$ y $a-C:H(F)$ en función de la presión parcial del metano. La presión total es de 10 Pa.

4.2.1.a RBS

La técnica de caracterización RBS fue empleada para determinar el contenido de flúor y de carbono en las películas y para identificar cualquier posible contaminación por elementos pesados. Las medidas de RBS fueron realizadas empleando un rayo de iones de H_e^+ y una energía de 2 MeV, con incidencia normal de la muestra a ser estudiada. El detector, tipo barrera de superficie de 25 mm² de área activa, está conectado a un conjunto de módulos electrónicos para tratamiento de las señales, de preamplificador, amplificador y una computadora con una placa multicanal. El detector fue posicionado a 165° con respecto al rayo incidente. Para las simulaciones de computadora se utilizó el programa RUMP. Para la calibración en energía de multicanal, para los parámetros usados en las medidas, se utilizó muestras de referencias de óxido de silicio (SiO₂) carbono y aluminio.

Con los resultados de RBS también se obtuvo la densidad atómica de las películas. Además se utilizó los resultados de las simulaciones de los espectros de RBS efectuado con el programa RUMP. Las simulaciones, el espesor obtenido por perfilometría en cada uno de las películas fue considerada como un valor fijo, y se utilizó la densidad en unidades de 10²³ átomos/cm³, como un parámetro libre. Los resultados de RBS y la densidad se encuentran en las tablas III y IV del capítulo 3.

4.2.1.b ERDA

Con el análisis por RBS es imposible detectar la presencia del hidrógeno como un elemento presente en las películas. Esto es debido a la masa del hidrógeno que es menor que el elemento de rayo de iones que incide sobre la muestra, como en el caso de los iones de H_e^+ , que al chocar con el hidrógeno no habrá retrocedido, por ser cinemáticamente imposible. El haz de iones continuará atravesando la muestra apenas con la pérdida de energía debido a cada átomo de hidrógeno que sufre colisión. Por lo tanto, la presencia de hidrógeno irá a alterar los espectros de RBS y su presencia debe ser tomada en cuenta al realizar las simulaciones en computadoras. La presencia del hidrógeno fue cuantificada, usando un rayo de iones H_e^+ con 2.2 MeV de energía y con un detector posicionado a un ángulo de 30°, la

muestra se encuentra a 75° con respecto a la dirección del haz de iones. Los análisis fueron efectuados con base a la comparación con resultados obtenidos a partir de una muestra patrón con la cantidad de hidrogeno ya conocida.

4.2.1.c NRA

La cantidad de nitrógeno y flúor incorporado en la película $a-C:H$ fue determinado usando la reacción nuclear $^{14}N(d,\alpha)^{12}C$ con una energía de rayos de deuterones $E_d=1.45$ MeV para el N y la reacción nuclear $^{19}F(p,\alpha\gamma)^{18}O$ para el fluor, con la energía del rayo de protones $E_p=880$ KeV al bombardear los núcleos del flúor dan origen al núcleo de $^{20}N_e$, inmediatamente tenemos el decaimiento de este núcleo para el ^{16}O en estado excitado con la emisión de una partícula α . Este núcleo sufre un rápido decaimiento para el estado fundamental con la emisión de radiación γ . Usando películas $a-C:H(N)$, $a-C:H(F)$ rico en nitrógeno y flúor como referencia y utilizando el análisis de RBS para calibrar estas muestras, es posible determinar la concentración del flúor y el nitrógeno, en todas las muestras, de igual modo para películas pobres en flúor y nitrógeno. Resultados del análisis de los elementos químicos podemos observar en la tabla III y IV del capítulo 3.

4.2.1.d Espectroscopia Raman

Las medidas de espectroscopia de dispersión Raman fueron realizadas en la Universidad de Trento (Italia). Para obtener los espectros se utilizó un láser de iones de Ar^+ de ($\lambda=488$ nm, potencia=100 mW), un monocromador Jobin Yvon Ramanor HG2-S equipado con una red holográfica (2,000 líneas/mm) y un sistema convencional para la cuentas de fotones, formado por un detector de GaAs y un fotomultiplicador acoplado a un sistema multicanal. Se sustrajo el fondo de los espectros utilizando un polinomio de segundo grado, la desconvolución de esos picos fue efectuada por dos Gaussianas.

Para películas depositados para la misma tensión de autopolarización $V_b=-350$ V, se obtienen tres espectros Raman representativos, los cuales so mostrado en la figura 4.2. Los

espectros de las películas $a-C:H$ y $a-C:H(N)$ tienen la característica de películas diamond-like [5].

Las principales características del espectro Raman, son las dos bandas características de película $a-C:H$. Ellos son generalmente referidos como las bandas D (desorden) y de la banda G (grafito), llamados espectros Raman de grafito policristalino [6]. La primera banda, es alrededor de 1370 cm^{-1} , correspondiendo a la llamada banda D y esta asociado con la zona permitida de desorden. El segundo pico alrededor de 1550 cm^{-1} , es conocido como la banda G y es atribuido a E_{2g} de los modos de simetría óptica, que ocurre en la zona de brillouin del grafito cristalino [6].

Para el caso de películas $a-C:H(F)$ ocurre un continuo cambio de la posición de la banda G máxima desde 1538 hasta 1556 cm^{-1} (con un error típico de $\pm 5\text{ cm}^{-1}$). El espectro sufre una variación en la microestructura con la incorporación del flúor. Las bandas D y G sufren un desplazamiento para frecuencias más altas y la razón I_D/I_G de las intensidades aumenta hasta un factor de 2. En películas $a-C:H$ estos resultados indican un aumento en el número o en el tamaño de los dominios grafiticos. Otra información que podemos obtener del espectro obtenido es la presencia de un fondo de luminiscencia muy pronunciada para la película de 19 at.% de flúor en su composición química, mientras que para películas menores de 14 at.% de fluor o menos, este fondo lusminuscente tiene una baja intensidad, o sea para los espectros con características de las películas tipo diamante (DLC). Mientras que los fondos intenso presentes en los espectros de películas con 19 at.% puede estar relacionado con una estructura de tipo polimérico (“polymer-like”) [9].

F (at.%)	Banda D		Banda G		I_D/I_G
	ω_D (cm^{-1})	Γ_D (cm^{-1})	ω_G (cm^{-1})	Γ_G (cm^{-1})	
0	1341	240	1538	141	0.51
1	1345	258	1542	144	0.60
8	1371	298	1549	140	0.90
12	1370	290	1548	137	1.03
14	1380	303	1556	140	1.05

Tabla V. datos sobre los espectros Raman del fluor: posición del pico (ω), largura del pico (Γ) y la razón de las intensidades de las bandas (I_D/I_G).

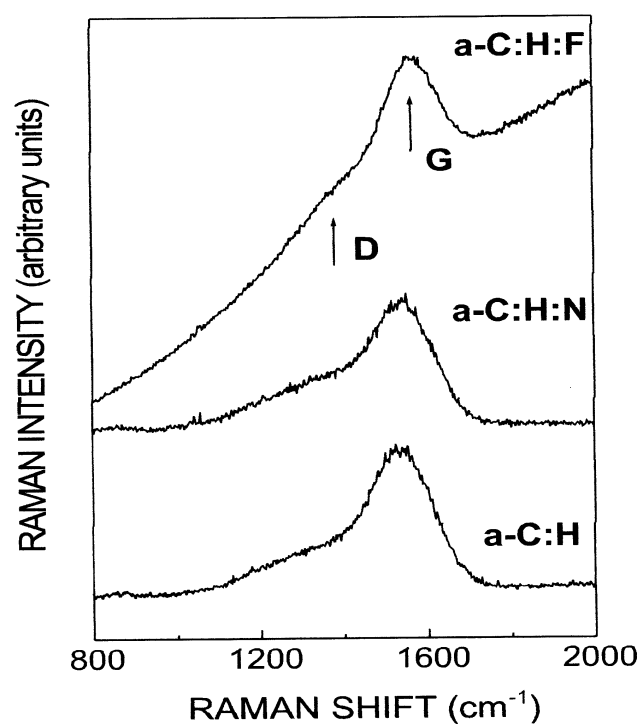


Figura 4.2. Espectro típico Raman de películas $a-C:H$, $a-C:H(N)$ (con 11 at.% de N) y películas $a-C:H(F)$ (con 19 at.% de F). La posición de las bandas D y G son indicadas por flechas.

4.2.1.e XPS

El análisis de XPS fue utilizado para investigar el estado químico de los átomos, para realizar estas medidas se usó una estación Omicron UHV con un analizador hemisférico EA125 de la Universidade Federal do Rio Grande do Sul. El espectro de los fotoelectrones de los niveles C1s, O1s, y F1s, fue excitados por radiación de Mg-K α (1253,6 eV) fue obtenido con una resolución de 1 eV. El ángulo entre la normal y la superficie y el eje del analizador de energía de los electrones fue de 45°. No hubo ningún procedimiento de limpieza con argón para evitar los cambios de hibridización de los átomos de carbono o inducir la erosión de hidrogeno, nitrógeno y flúor. Hidrocarbono y óxidos de carbono se formaron en la superficie durante el transporte en la atmósfera hasta la cámara analizadora. La concentración del oxígeno en la superficie de las películas detectada por XPS fue estimada en 18%. El espectro puede ser visto en la figura 4.3. Las cuentas realizadas de cada espectro fueron normalizadas por la intensidad de la banda referente al enlace C-C y C-H en 285 eV de energía. En el espectro observamos una banda mayor en torno de 285 eV que esta relacionado a los enlaces C-C (sp^2) y C-C (sp^3) y C-H. Identificamos otras bandas relacionada al C-CF (287 eV), C-F (289 eV) y C-F₂ (292 eV), se puede observar en los espectros un aumento de las intensidades de las bandas C-CF, C-F y C-F₂ con el aumento de la concentración de flúor en la película. Este aumento de los enlaces C-F₂ formadas en la película con el aumento de la concentración de flúor en la película indican la formación de cadenas poliméricas, debido al aumento de la luminiscencia observado en el espectro Raman [7].

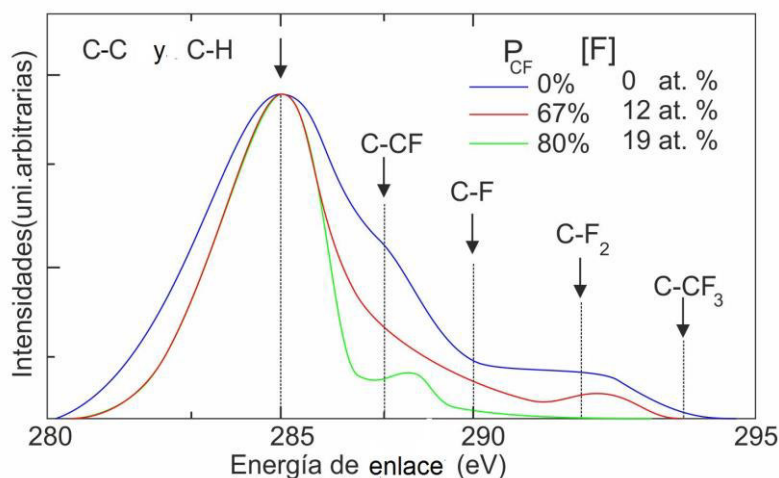


Figura 4.3 Espectro de XPS obtenido para películas $a : C : H(F)$ (19 at.% de flúor).

4.2.2 Propiedades mecánicas

El bombardeo iónico durante el crecimiento de la película $a-C:H$ controla las propiedades finales de las películas, de acuerdo con las medidas de espectroscopia de masa de CH_4 y CF_4 con rf-capacitivo en plasma, las principales especies iónicas del plasma son los iones CH_3^+ y CF_3^+ . Para el caso de plasma de N_2 , el ion N_2^+ es la especie más importante de las especies iónicas. Para los iones CF_3^+ , la energía es concentrada en los átomos de carbono. Para el caso de la atmósfera de CH_4-CF_4 , cuando se reduce la presión parcial del metano en el plasma, la eficiencia de bombardeo iónico es también reducido, resultando las películas con carácter grafitico.

Las tensiones encontradas en las películas es de compresión, notamos que con la incorporación del flúor en las películas de $a-C:H$, provoca un acentuado relajamiento estructural del material, esta reducción de la tensión interna puede ser atribuida a un cambio en la intensidad de bombardeo en las películas. Según el modelo de la subimplantación iónica, se espera un aumento de la dureza y la tensión interna para las energías de 100 eV. El átomo de flúor posee una masa semejante al carbono, en cuanto que el hidrogeno posee una masa

mucho menor, entonces con el bombardeo proporcionado con la atmósfera de CH_4 la energía transferida es debida principalmente por los átomos de carbono ya que el ion principal es el CH_3^+ , para la atmósfera precursora de CF_4 los iones dominantes son CF_3^+ , CF_2^+ y CF_1^+ , esa energía es distribuida por los átomos, reduciendo drásticamente la energía con que los iones llegan a la muestra.

La tensión de compresión interna y la dureza de estas películas son presentadas en la figura 4.4 y 4.5, respectivamente. De acuerdo con el modelo de la subimplantación [7], la máxima intensidad de la dureza y la tensión compresiva (fase rica en carbono sp^3) es esperado para los iones con energía de 100 eV de átomos de carbono, de esta forma puede ser determinado la dureza de películas $a-C:H$ y $a-C:H(N)$, que son mayores que las películas $a-C:H(F)$.

4.2.2.a Tensión interna

La tensión interna de las películas fue obtenida por la medidas de cambio de curvatura inicial y final inducida por la tensión interna de los substratos y por el espesor de las películas, utilizando un perfilometro (DEKTAK III, Veeco Instrumentos, Sloan y technology) del laboratorio de Nanoscopia del Laboratorio Van de Graaff del departamento de Física de la PUC-Rio. Determinamos la tensión interna de las películas $a-C:H(F)$ y $a-C:H(N)$ usando la formula de Stoney.

La reducción de la tensión interna en películas $a-C:H(F)$ puede ser explicado para una estructura polimérica de las películas. Sin embargo la reducción de la tensión interna en películas de $a-C:H(N)$ es de otro origen, pues la incorporación de nitrógeno ocurre a expensa de átomos de carbono, simultáneamente induce un incremento de las masas de aglomerados de carbón sp^2 [8], dando como resultado la disminución de la conectividad en la red, por lo tanto la disminución de la tensión interna de la microestructura de las películas, como puede ser observado en la figura 4.4.

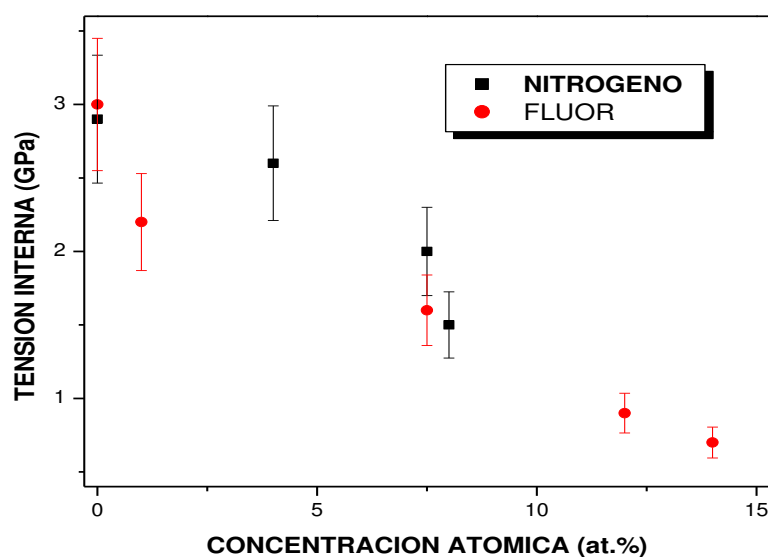


Figura 4.4 La tensión interna compresiva de películas $a-C:H(F)$ $a-C:H(N)$ en función de la concentración atómica.

4.2.2.b Dureza

Para determinar las medidas de dureza fue efectuado por un microindentador Shimadzu HVM-2000 perteneciente al Departamento de Ciencias de los Materiales y Metalúrgica de la PUC-Rio. Para realizar esa microindentación fue utilizada la menor carga posible para el equipamiento, 5 gramos durante 15 segundos, usando películas cuyo espesor es de 1.5 a 2 μm , este espesor nos permite minimizar el efecto del sustrato en la medida de la dureza. Si fuese aplicada esta carga sobre las películas con un espesor en torno de 150 nm, el sustrato ejercería una fuerte influencia en los valores medidos, es por eso que se hizo películas suficientes gruesos, como para que el indentador no penetrase mas del 30% del espesor de las películas. Las películas fueron medidas con 10 indentaciones independientes para cada una de ellas para tomar una distribución estadística de las medidas, verificamos una reducción de la dureza en las películas $a-C:H(F)$ debido a la incorporación del flúor en la

película, que es atribuido al carácter polimérico de las películas depositados, mientras que las películas $a-C:H(N)$ se mantiene casi constantes como observamos en la figura 4.5.

La comprensión interna y la dureza de estos tipos de película es atribuido al modelo de la subimplantación ionica [9], debido que la máxima intensidad de la dureza y la comprensión interna de las películas (fase rica de carbono híbrido compuesto de sp^3) es debido ala energía de los iones de 100eV/C átomos.

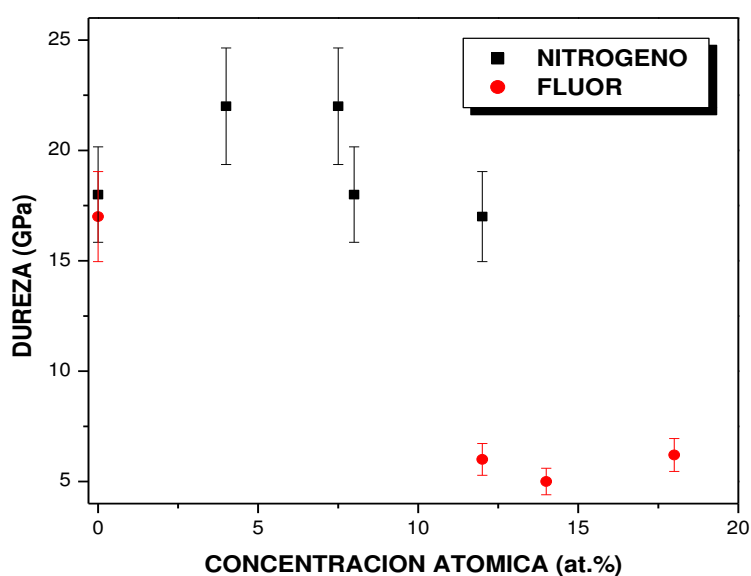


Figura 4.5 La dureza de las películas $a-C:H(F)$ y $a-C:H(N)$ en función de la concentración atómica.

Capítulo 5: Conclusiones

Estos resultados pueden ser comprendidos basado en el modelo de la subimplantación iónica y la importancia del bombardeo de las especies iónicas.

Películas $a-C:H(N)$ con la incorporación de nitrógeno arriba de 11at.% tiene propiedades diamon-like, para después inducir una progresiva grafitación con la incorporación de nitrógeno. Para este caso, la reducción de la tensión interna, existiendo un substancial cambio de la dureza en la película debido a la reducción de conectividad de la red. Por otro lado, con el incremento del contenido de flúor, obtenemos como resultados películas con carácter polimérico, lo que produce una disminución de la dureza y de la tensión interna de la película.

La incorporación del flúor en las películas carbono amorfo hidrogenado provoca una importante modificación en algunas de sus características estructuradas. Los Análisis por rayos de Iones (IBA) muestran que el flúor se incorpora sustituyendo al hidrogeno en las películas teniendo un limite hasta 80%, a partir de ahí no existe más deposición de película, pero sí la erosión del sustrato.

Abrams y Graves [1] muestran también que el conocimiento de los iones que bombardean a la superficie es importante para la deposición de las películas. Dependiendo del ion y la energía que llega a la superficie de la película podemos tener deposición o erosión.

Bibliografía

Capitulo 1:

1. J. Robertson, Prog. Solid State Chem. 21 (1991) 199.
2. R. G. Lacerda, F. C. Marques, Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 2140.
3. S. S. Camargo, A. L. Baia Neto, R. A. Santos, F. L. Freire Jr., R. Carius, F. Finger, Diamond Relat. Mater. 7 (1988) 1155.
4. S. Muhl, J. M. Mendez. Diamond Relat. Mater. 8 (1999) 1809.
5. A .Y. Liu. M. L. Cohen. Science 245 (1989) 841.
6. D. F. Franceschini, C. A. Achete, F. L. Freire Jr.. Appl. Phys. Lett. 60 (1992) 3229.
7. S. R. P. Silva, J. Robertson, G. A. J. Amaratunga, B. Raftery, L.M. Brown, J. Schwan, D. F. Franceschini, G. Mariotto, J. Appl. Phys. 81 (1997) 2626.
8. D. F. Franceschini, F. L. Freire Jr., S. R. P. Silva. Appl. Phys. Lett. 68 (1996) 2645.
9. S. Metin, J.H. Kaufman, D. D. Saperstein, J.C. Scotch. J. Heyman, E.E. Haller. J. Mater. Res. 9 (1994) 396.
10. A . Grill, Diamond Relat. Mater. 10 (2001) 234.
11. J. A Theil, J. Vac. Sci. Technol. B 17 (1999) 2397.
12. A. Grill, V. Patel, C. Jahnes, J. Electrochem. Soc.145 (1998) 1649.
13. C. Donnet, J. Fontaine, A. Grill, V. Patel, C. Jahnes, M. Belin, Surf. Coat. Technol. 94-95 (1997) 531.
14. F. L. Freire Jr., M. E. H. Maia da Costa, L. G. Jacobshon, D. F. Franceschini, Diamond Relat. Mater. 10 (2001) 125.
15. L. G. Jacobsohn, D. F. Franceschini, M. E. H Maia da Costa, F. L. Freire Jr., J. Vac. Sci. Technol. A 18 (2000) 2230.

Capitulo 2:

1. J. C Angus and C. C. Hayman . Science, 241 (1988) 1913.
2. H. Tsai and D. B. Bogy. J. Vac. Sci. Technol, A5 (1987) 3287.

3. S. Aisenberg and R. Chabot, J. Appl. Phys., 42 (1971) 2953.
4. A. Grill, Diamond Relat. Mater. 8 (1999) 428.
5. J. Robertson, Materials Science and Engineering R 37 (2002) 129-281.
6. J. C. Angus and F. Jansen, J. Vac. Sci. Technol., A6 (1988) 1778.
7. J. C. Angus, Diamond Relat. Mater., 1 (1991) 61.
8. A. Van Kendell and W. Möller, J. Appl. Phys. 75 (1994) 7718.
9. W. R. Grove, Philos. Mag., 5 (1853) 203.
10. R. Behrisch and K. Wittmaack em Sputtering by Particle Bombardment III, editado por R. Behrisch and K. Wittmaack, Springer-Verlag (Berlin Heidelberg, 1991) vol.64, capítulo 1.
11. P. C. Zalm, em Handbook of Ion Beam Processing Technology, Editado por J.J. Cuomo, S. M. Rossnagel And H. R. Kaufman, Noyes Publications (New Jersey, 1989) 81.
12. M. Nastasi, J. W. Mayer and J. K. Hirvonen em Ion-Solid Interactions : Fundamentals and Applications, editado por D. R. Clarke, S. Suresh and I.M. Ward FRS, Cambridge University Press (Cambridge, 1996) 218.
13. Tsutomu Ikeda, Yoshio Kawate, Yo Hirai. J. Vac. Sci. Technol., A8 (1990) 3168.
14. D. J. Kester, R. Messier. J. Appl. Phys., 72 (1992) 504.
15. R. A. Roy and D. S. Yee, em Handbook of Ion Beam Processing Technology, editado por J. J. Cuomo, S. M. Rossnagel and H. R. Kaufman, Noyes Publication (New Jersey, 1989) 210.
16. M. L. Cohen, Phys. Rev. B, 32, 7988 (1985).
17. J. C. Phillips, J. Non-Cryst Solids 34 (1979) 153.
18. M. F. Thorpe, J. Non-Cryst Solids 57 (1983) 355.
19. J. Robertson, Phys. Rev. Lett. 68 (1992) 220.
20. J. Robertson, Thin Solid Films, 296 (1997) 61.
21. G. G. Stoney, Proceeding of the Royal Society of London, A82 (1909) 172.
22. J. W. Zou, K. Schmidt, K. Reichelt e B. Strizer, J. of Vac. Sci. Technol. A6 (1988) 3103.
23. A. Grill, V. Patel and B.S. Meyerson, J. Mater. Res. 5 (1990) 2531
24. R. Prioli, S. I. Zanette, A. O. Caride, D. F. Franceschini, F. L. Freire Jr., J. Vac.

- Sci. Technol. A 4 (1996) 14.
25. K. Enke, Mat. Sci. Forum 52 (1990) 559.
 26. J. A. Heimberg, K. J. Wahl, J. L. Singer and A. Erdemir, Appl. Phys. Lett. 78, (2001) 2449.
 27. F. Jansen, M. Machonkin, S. Kaplan, S. Hark, J. Vac. Sci. Technol. A 3 (1985) 605.

Capitulo 3:

1. N. Mutsukura, S. Inoue, Y. Machi, J. Appl. Phys. 72 (1992) 43.
2. F. L. Freire Jr., C.A. Achete, G. Mariotto, R. Canteri, J. Vac. Sci. Technol. A 12 (1994) 3048.
3. F. L. Freire Jr., C. A. Achete, R.S. Brusa, G. Mariotto, X.T. Teng. A. Zecca, Solid State Commum. 91 (1994) 965.
4. M. Y. Chen, X. Lin, V.P. Dravid, Y.W. Chung, M.S. Wong, W.D. Sproul, Trib. Trans. 36 (1993) 491.
5. A. Bousetta, M. Lu, A. Bensaoula, A. Schultz, Appl. Phys. Lett. 65 (1994) 696.
6. M. G. Krishna, K. R. Gunasekhar, S. Mohan, J. Mater. Res. 10 (1995) 1083.
7. A. Grill, V. Patel, Diamond Films Technol. 2 (1992) 61.
8. C. De Martino, F. Demichelis, G. Fusco, A. Tagliaferro, Diamond Rel. Mater. 5 (1996) 461.
9. Y. Liu, F. Demichelis, A. Tagliaferro, Solid State Commum. 100 (1996) 597.
10. J. Schwan, W. Dworschak, K. Jung, H. Ehrhardt. Diamond rel. Mater. 3 (1994) 1034.
11. C. A. Zorman, J. Shiao, S. Heidger, R.W. Hoffman, Surf. Interface Anal. 21 (1994) 95.
12. K. J. Clay, S. P. Speakman, G. A. J. Amaratunga, S. R. P. Silva, J. Appl. Phys. 79 (1996) 7227.
13. P. Hammer, W. Gissler, Diamond Relat. Mater. 5 (1996) 1152.
14. S. Todorov, D. Marton, K. J. Boyd, A. H. Al-Bayati, J. W. Rabelais, J. Vac. Sci.

Technol. A 12 (1994) 3192.

15. K. Teii, M. Hori, T. Goto, N. Ishii, J. Vac. Sci. Technol A 18 (2000) 1.
16. W. Schwarzenbach, G. Cunge, J. P. Booth, J. Appl. Phys. 85 (1999) 7562.

Capitulo 4:

1. G. Stoney, Proc. R. Soc. London Ser. A 82 (1908) 172.
2. G. Mariotto, C. A. Achete, F. L. Freire Jr., Thin Solid Films 241 (1994) 255.
3. L. G. Jacobsohn, F. L. Freire Jr., J. Vac. Sci. Technol. A 17 (1999) 2811.
4. M. E. H. Maia da Costa, F. L. Freire Jr., L. G. Jacobsohn, D. F. Franceschini, I. J. R. Baumvol, G. Mariotto, Diamond Relat. Mater. 10 (2001) 910.
5. R. d'Agostino, R. Lamendola, P. Favia, A. Giquel, J. Vac. Sci. Technol. A 12 (1994) 308.
6. D. S. Tuinstra, J. L. Koeing, J. Chem. Phys. 53 (1970) 1126.
7. F. L. Freire Jr., M. E. H. Maia da Costa, L. G. Jacobsohn, D. F. Franceschini, Diamond Relat. Mater. 10 (2001) 125.
8. F. L. Freire Jr., Jpn. J. Appl. Phys 36 (1997) 4886.
9. Y. Lifshitz, S. R. Kasi, J. W. Rabalais, Phys. Rev. Lett. 62 (1989) 1290.

Capitulo 5:

1. C. Abrams and D. Graves, J. Vac. Sci. Technol. A19, 175 (2001).